## ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — Statistique des petites planètes. Distribution des éléments en prenant la longitude de l'aphélie comme argument. Comparaison des petites planètes et des comètes à courte période (†). Note de M. O. CALLANDREAU.

« Dans le Tableau suivant on indique, en prenant pour argument la longitude de l'aphélie, la distribution des éléments : e, i, a, a(1+e); la seconde colonne : Nombre indique les nombres d'éléments compris entre les limites respectives.

Limites		Moyenne des							
des longitudes aphélies.	Nombre.	excen- tricités.	incli- naisons.	demi- grandeurs.	distances aphélies.				
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	16	0,100	8,2	2,80	3,14				
20-40		0,142	7,8	2,72	3,12				
40- 60		0,124	9,0	2,77	3,12 $3,19$				
60- 80 80-100		0,144	8,4	2,79	3,01				
100-120	0	0,161	10,6	2,76	3,21				
120-140	10	0,175	8,8	2,78	3,26				
140-160		0,150	7,2 8,5	2,71	3,11				
180-180	37 47	0,148	9,2	2,76	3,16				
200-220	0.1	0,162	9,4	2,80	3,26				
220-240		0,150	8,2	2,78	3,20				
240-260	31	0,152	7,4	2,81	$\frac{3,23}{3,26}$				
260-280 280-300	28	0,137	9,0 . $8,5$	2,87	3,27				
300-320	25	0,129	7,6	2,71	3,06				
320-340	13	0,154	10,2	2,75	3,18				
340-360	15	0,110	8,8	2,80	3,11				

<sup>. (1)</sup> Voir Comptes rendus, ce Volume, p. 937.

» Il paraît d'après les *nombres*, et la chose est encore plus sensible sur le relevé graphique, que la distribution est à peu près symétrique par rapport à la longitude intermédiaire entre 180° et 200°, c'est-à-dire voisine de celle de l'aphélie de Jupiter : les aphélies des petites planètes tendent à s'orienter vers celui de Jupiter; il y en a 306 d'un côté, 161 de l'autre (¹).

» Mais on remarque de plus la constance de i et surtout de a pour les

différentes valeurs de la longitude.

» Mon objet a été d'instituer une comparaison des astéroïdes et des comètes à courte période actuellement au nombre de 31, lesquelles, situées comme à la limite extérieure de l'anneau des astéroïdes, semblent n'en différer que par leur aspect physique. Les découvertes récentes ont fait connaître des orbites cométaires assez peu différentes du cercle, avec de grandes distances périhélies.

» Kirkwood a discuté, en 1888, la question de l'origine des comètes à courte période. Les difficultés de la théorie de la capture lui parurent assez fortes pour lui faire préférer la théorie qui voit dans ces comètes des astéroïdes ayant subi plus que les autres les perturbations de Jupiter, les variations d'éclat pouvant provenir de la différence d'excentricité et de la

nature des matériaux.

» Bien que le nombre des comètes à courte période soit encore médiocre, une comparaison statistique n'est pas sans intérêt pour élucider le problème.

» Les éléments des Tableaux ci-dessous ont été tirés d'une liste publiée par M. Fayet (Bulletin astronomique, 1899), complétée avec la Connaissance des Temps pour 1905.

Argument : distance aphélie.

Limites		1000	Moyenne des					
des distances aphélies,	Nombre.	excen- tricités.	incli- naisons.	demi- grands-axes.	distances périhélies.			
4,00-4,49	· V · · ·		0		100-100			
4,50-4,99		0,56	16	3,13	1,40			
5,00-5,49	7	0,59	8	3,31	1,38			
5,50-5,99	10	0,66	18	3,45	1,20			
6,00-6,49		0,71	11	3,64	1,05			
6,50-6,99		4.00	1000		ii			

<sup>(1)</sup> Il y a longtemps que le fait a été noté. M. Newcomb l'a expliqué, en 1862, dans le n° 1382 des Astronomische Nachrichten, par les perturbations séculaires de Jupiter. M. Dobeck, en 1879, a publié des Tableaux (*Ibid.*, n° 2262) étendus à 191 planètes. La théorie s'accorde avec l'observation.

Argument : longitude aphélie.

Limites		Moyen	ine des	
des longitudes aphélies. Nombre.	demi- grands-axes.	incli- naisons.	distances aphélies.	distances përihélies.
	us of such	0		
40-100 4	3,21	12	5,22	1,19
100-160 5	3,37	10	5,40	1,34
160-2209	3,57	14	5,83	1,32
220-280 8	3,41	14	5,54	1,29
280-340 4	3,17	15	5,60	0,72

» Les résultats laissés de côté dépendent d'un nombre unique.

» On retrouve pour les comètes à courte période l'analogue de la distribution pour les petites planètes : les distances aphélies se répartissent de part et d'autre de 5,5 (distance aphélie de Jupiter), l'excentricité paraît augmenter avec la distance aphélie, tandis que l'inclinaison n'accuse pas tendance à augmenter. Il est clair que les astres ayant une distance aphélie notable échappent d'autant moins aux observations que l'excentricité de l'orbite est plus forte.

» A noter la diminution des distances périhélies contrairement à ce que l'on trouve pour les astéroïdes (¹).

» Le second Tableau, où la longitude de l'aphélie est prise comme argument, met en évidence la symétrie par rapport à l'aphélie de Jupiter et l'exagération des nombres d'aphélies en concordance avec celui de la planète (22 contre 9, en tenant compte du nombre non inscrit au Tableau). L'inclinaison est à peu près constante, mais le demi-grand axe et la distance aphélie remarquablement constants, le premier surtout, pour les petites planètes, paraissent dépendre ici de l'aphélie de Jupiter. La distance périhélie correspondante est plus grande tandis qu'on la trouve un peu plus petite pour les astéroïdes.

2,07 2,06 2,12 2,12 2,13 2,29 2,32 2,4r 2,40 2,43 2,48 2,48 2,46 2,49 2,54 2,54

présentent aussi l'apparence d'une discontinuité entre les nombres du commencement et ceux de la seconde moitié, séparément presque identiques.

<sup>(1)</sup> Les moyennes des distances périhélies, entre les limites indiquées des distances aphélies,

» Le relevé des écarts des aphélies avec les nœuds des orbites des astéroïdes accuse une différence caractéristique. En prenant l'ensemble des astéroïdes pour lesquels l'inclinaison dépasse la moyenne 8°, on ne distingue aucun groupement. Pour les 25 orbites d'inclinaison supérieure à 20°, 18 aphélies contre 7 sont dans l'hémicycle qui entoure le nœud. Mais il n'y a rien de frappant comme dans le cas des comètes à courte période, où la règle est que l'aphélie est voisin du point de proximité avec l'orbite de Jupiter, là où a dû se produire surtout l'action de la planète et à une date relativement récente pour chaque comète, puisqu'il n'y a, à l'inverse des astéroïdes, qu'une dispersion minime des aphélies de part et d'autre du plan de l'orbite de Jupiter (¹).

» Il est d'abord facile de montrer, en prenant le cas simple d'une orbite intérieure à celle de Jupiter dans le même plan, et utilisant certaines remarques de M. Schulhof (Bulletin astronomique, 1898, p. 338) que la distance périhélie q d'une orbite assimilable à celle d'un astéroïde diminue quand l'excentricité e augmente.

» En effet, on déduit de la relation connue entre a et e

$$\frac{1}{2a} + \frac{\sqrt{a(1-e^2)}}{a^{\frac{3}{2}}} = \text{const.},$$

a' rayon de l'orbite de Jupiter, la relation différentielle

$$\left[ (1+e)q^2 - (1-e)a^{\frac{3}{2}}\sqrt{q(1+e)} \right] dq + \left[ q^2 - a^{\frac{3}{2}}\sqrt{q(1+e)} \right] q de = 0;$$

le coefficient de dq est < 0, comme celui de qde si

$$\left(\frac{q}{a'}\right)^3 < \frac{(1-e)^2}{1+e}.$$

» Pour différentes valeurs de e sont données ci-dessous les limites supérieures de q:

» M. Schulhof cite comme exemple la comète 1867 II, dont l'orbite est

<sup>(1)</sup> Il aurait été préférable de rapporter toutes les orbites au plan de l'orbite de Jupiter, ce que M. Jean Mascart a fait pour les 417 premières petites planètes (Bulletin astronomique, 1899); les conclusions ne seraient sans doute pas changées sensiblement.

soumise, dans un intervalle de temps assez court, à de fortes oscillations de l'excentricité. En même temps que q diminue l'orbite s'allonge et la comète, au cas de rencontre avec Jupiter, reste pendant longtemps dans le voisinage de la planète et éprouve de fortes perturbations.

» Mais il y a lieu de considérer autre chose que la seule action méca-

nique.

» Il est naturel d'admettre que Jupiter exerce sur les matériaux des comètes passant dans son voisinage une action physique analogue à celle du Soleil; que les comètes subissent alors quelques modifications dans leur structure intime, accompagnées d'une augmentation plus ou moins durable de leur éclat. Cela explique le fait constaté par M. Schulhof que beaucoup de comètes périodiques ont été découvertes au lendemain de leur passage dans le voisinage de Jupiter. Il faut remarquer que si l'influence intrinsèque de la planète est petite elle s'exerce pendant plus longtemps que celle du Soleil; c'est ce qui a lieu surtout à l'aphélie et cela explique encore que les distances périhélies correspondantes sont les plus fortes, comme le montre un des Tableaux ci-dessus.

» Résumons :

» A la limite inférieure de l'anneau des astéroïdes, pour les petites distances aphélies, on a des excentricités et des inclinaisons petites.

» Les excentricités augmentent avec la distance aphélie, sans qu'il en soit de même pour les inclinaisons. Les orbites paraissent pouvoir être partagées au moins en deux groupes. L'action de Jupiter devient manifeste

dans la distribution des orbites.

» Plus loin, à la limite supérieure de la zone, les comètes à courte période montrent une distribution plus spéciale. La forte variation de l'excentricité dans des intervalles resserrés, suivie d'une diminution de la distance périhélie et d'un appulse à l'orbite de Jupiter, la double action mécanique et physique de la planète explique l'apparition de comètes nouvelles; faiblement constituées, elle ne tardent pas à se dissoudre, laissant ainsi une provision de matière disponible pour d'autres formations.

» Les idées ci-dessus sur l'origine des matériaux cométaires ne diffèrent pas au fond de celles que M. Radau a exposées dans sa remarquable Notice de l'Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1903. Elles ont été plus ou moins explicitement indiquées par beaucoup d'astronomes, à commencer

par Lambert dans ses Lettres cosmologiques.

» On remarquera du reste que la théorie de Kirkwood, que j'ai essayé de préciser, rentre ainsi dans celle de la capture débarrassée de l'hypothèse arbitraire d'une orbite primitive parabolique. »

# NAVIGATION. — Mesure des vitesses des navires à la mer. Note de M. E. Guyou.

« Le problème de la mesure des grandes vitesses des navires actuels n'a pas encore reçu de solution satisfaisante. L'ancien loch à bateau n'est plus utilisable au delà de 14 à 15 nœuds; les lochs à hélice ou à moulinet, remorqués par le navire, offrent divers inconvénients, dont l'un des plus graves est d'être exposés à des pertes fréquentes; quant aux lochs basés sur le principe du tube de Pitot, on n'est pas parvenu, jusqu'ici, à en réaliser un qui donne toute satisfaction.

» Sur presque tous les navires qui sont mus exclusivement par la vapeur,

on apprécie aujourd'hui la vitesse par la rotation de la machine.

» Cette méthode a l'inconvénient de supposer connue l'avance du navire par tour d'hélice; et cette avance varie avec diverses circonstances dont il n'est pas possible d'apprécier a priori l'influence. Mais elle est si pratique et si bien entrée dans les usages, qu'elle constituerait la meilleure solution du problème des vitesses si l'on parvenait à l'affranchir du seul inconvénient qu'elle présente, en munissant chaque navire d'un instrument permettant de mesurer l'avance par tour, toutes les fois que sa valeur paraîtrait incertaine.

» Cette donnée peut être fournie par un instrument basé sur le principe de l'un quelconque des lochs mentionnés plus haut, puisqu'il suffit, pour l'obtenir, de mesurer simultanément la vitesse du navire et celle de la machine, ou encore le nombre de tours d'hélice effectués et l'espace parcouru pendant le même temps.

» Le principe auquel j'ai cru devoir donner la préférence est celui de l'ancien loch; c'est, en effet, celui qui conduit aux dispositions les plus simples; il a, en outre, l'avantage de donner des résultats absolus, tandis que les lochs remorqués exigent un étalonnage préalable qui peut être altéré par une légère déformation.

» Il était nécessaire toutefois, tout en conservant le principe, de modifier les dispositions de l'ancien loch de manière à le débarrasser des inconvénients qui en rendent actuellement l'usage impossible. » La surface d'environ 2<sup>dm²</sup> du bateau de ce loch est évidemment trop petite pour offrir la résistance indispensable. Ces dimensions restreintes étaient imposées par la nécessité de rentrer le loch après chaque mesure. Pour parer à ce grave inconvénient, la ligne de loch a été remplacée par une ficelle à bas prix, de longueur mesurée, que l'on abandonne à la mer à chaque opération. On n'était plus alors limité, pour les dimensions du bateau, que par des questions de dépense ou d'encombrement des approvisionnements; et ce double inconvénient lui-même était très atténué par ce fait que, dans la méthode considérée, il ne serait plus utile de jeter le loch toutes les heures comme on le faisait autrefois, mais seulement toutes les fois que se produiraient des circonstances nouvelles susceptibles de modifier l'avance.

» Le bateau du loch a été remplacé par un sac de calicot léger, envergué sur un cercle de jonc d'environ 40<sup>cm</sup> de diamètre, et dans lequel on jette une poignée de sable pour empêcher qu'il soit entraîné par le vent. Ce sac, tant par la masse d'eau qu'il contient que par sa surface, présente assez de résistance pour constituer un point fixe très satisfaisant.

» Il ne pouvait plus être question non plus d'emmagasiner la ficelle sur un tambour comme on le fait actuellement de la ligne du loch. On remarquera en effet que, au moment où le sac plonge, la ficelle doit se dévider immédiatement avec une vitesse considérable (7<sup>m</sup>,50 pour 15 nœuds, 10<sup>m</sup> pour 20 nœuds); la force nécessaire pour entretenir de telles vitesses circonférencielles eût amené à tout coup des ruptures. Pour cette raison, la ficelle a été enroulée par pelotes de 100<sup>m</sup>, identiques à celles dont le commerce fait usage. Chaque pelote est enfermée dans un compartiment d'un dévidoir d'où elle s'échappe sans résistance et sans jamais s'embrouiller.

» Ces pelotes sont au nombre de quatre, la première servant seulement à laisser filer le sac résistant à une distance suffisante du navire pour qu'il ne soit pas influencé par l'entraînement d'eau dans le sillage. Par des dispositions électriques simples, chacune des trois autres inscrit sa période d'écoulement sur une bande de papier analogue à celle du récepteur du télégraphe Morse. Sur cette même bande, et en regard de l'indication du loch, la machine inscrit électriquement un signal à chaque tour, de sorte que, lorsque l'opération est terminée, l'officier de quart peut compter le nombre de tours accomplis pendant l'écoulement des trois pelotes de 100<sup>m</sup>.

» L'enregistreur ou cinémographe est placé dans la chambre de navi-

gation, à côté de l'officier de quart, qui peut encore l'utiliser pour s'assurer de temps à autre que la machine marche bien à la vitesse prescrite.

» Au point de vue de la précision, un assez grand nombre d'expériences, faites avec ce loch, ont fait ressortir une approximation d'un centième, largement suffisante pour la navigation. Les mêmes expériences ont montré que le dévidoir fonctionnait très bien. Mais l'enregistreur, basé primitivement sur un principe différent du cinémographe actuel, était d'un emploi peu commode et laissait échapper parfois un signal. Le nouvel appareil donnera probablement toute satisfaction à ce dernier point de vue. Il va être soumis très prochainement à des essais définitifs sur deux croiseurs à grande vitesse. »

# PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur la distribution de la matière à la surface de la Terre. Note de M. G. LIPPMANN.

- « On se souvient que M. Faye a tiré, des observations du pendule faites sur toute le surface du globe, une conclusion à la fois simple et inattendue : c'est que dans la réduction des observations il n'y a pas à tenir compte de l'attraction exercée par les massifs continentaux, si considérables qu'ils soient. En effet, si l'on se borne à faire la correction d'altitude, on obtient des valeurs de g très peu différentes de celles qui sont prévues par la loi de Clairaut : tout se passe comme si l'on avait opéré à la surface d'une masse liquide homogène. Essaie-t-on, au contraire, de faire intervenir l'attraction des continents, la loi n'apparaît plus. Le fait est d'autant plus singulier qu'il est utile de faire les petites corrections dues à des attractions purement locales, et que les résultats y gagnent en régularité, tandis que, comme on vient de le rappeler, il faut se garder de tenir compte de l'action des plus énormes masses continentales, telles que celles que l'on rencontre en opérant au milieu du massif de l'Himalaya.
- » M. Pratt a exprimé le même résultat sous une autre forme : tout se passe comme si la quantité de matière située à la surface du globe, à l'intérieur d'un cylindre vertical de base donnée, et qui descendrait jusqu'à une surface de niveau de la masse liquide intérieure, était la même en tous les points de la surface terrestre.
- » Comment expliquer que l'attraction de masses continentales disparaît? Par quelle cause générale se trouve-t-elle compensée ?
  - » M. Faye a proposé comme explication l'hypothèse suivante : Grâce à l'action

refroidissante de l'eau de mer, la croûte terrestre aurait sous les océans une plus grande épaisseur que sous les continents; de là une compensation. Cette hypothèse prête peut-être à quelques objections; notamment, on ne voit pas pourquoi il y aurait en tout lieu compensation sensiblement exacte, tant sur les mers que sur les continents minces et sur les continents épais.

» Il semble, au contraire, que l'on puisse expliquer les compensations exactes sans faire d'hypothèse sur la formation de la croûte terrestre, à condition de faire intervenir le principe d'Archimède.

» La croûte terrestre est flexible, du moins si on la considère sur un assez grande surface. En effet, elle est mince par rapport à son étendue; et d'ailleurs, cette flexibilité est attestée par de nombreux accidents géologiques.

» La croûte solide repose donc sur les masses sous-jacentes, qui sont liquides. En d'autres termes, les diverses portions en sont soutenues par la poussée archimédienne. Il y a donc égalité entre le poids p de matières solides accumulées sur une surface donnée et le poids p de liquide déplacé : c'est le principe même d'Archimède; en même temps c'est la raison de la compensation qu'il s'agit d'expliquer.

» Partout où il y a accumulation de matières solides, il y a en même temps déplacement, par conséquent déficit égal de matière liquide.

» La croûte terrestre n'est flexible que prise sur une assez grande surface; mais, sur une petite étendue, il n'en est plus de même. C'est pour cette raison que les petites corrections locales doivent être faites, tandis que les grandes corrections continentales disparaissent. »

PHYSIQUE. — Conductibilité et ionisation résiduelle de la paraffine solide, sous l'influence du rayonnement du radium. Note de M. Henri Becquerel.

« Peu de temps après la découverte des rayons X, M. J.-J. Thomson a reconnu qu'un conducteur électrisé recouvert de paraffine solide se décharge lorsqu'il est soumis à l'action de ces rayons. L'isolant solide traversé par les rayons X semble alors avoir acquis une sorte de conductibilité électrolytique.

» En 1896, à la suite de mes premières recherches sur le rayonnement de l'uranium, j'avais montré que la conductibilité que ce rayonnement communique à divers gaz persiste pendant quelques instants après le moment où ces gaz cessent d'être traversés par ces rayons. On sait d'autre part que M. Curie a montré, l'année dernière, que les diélectriques liquides deviennent conducteurs lorsqu'ils sont traversés par le rayonnement du radium.

» Je m'étais proposé, il y a un an, de rechercher si la paraffine solide présentait la même propriété, car ce phénomène pouvait intervenir dans

diverses expériences où cette matière sert d'isolant électrique.

» On constate facilement que la paraffine solide devient conductrice lorsqu'elle est traversée par le rayonnement du radium, et l'on observe en outre que, après le moment où l'influence radiante a cessé d'agir, la paraffine solide conserve une conductibilité qui diminue rapidement mais reste

cependant appréciable pendant une demi-heure environ.

» L'expérience était disposée de la manière suivante : dans un tube de verre de 3cm de diamètre intérieur on avait placé, contre la paroi interne, une feuille de cuivre de 72mm de hauteur, puis, dans l'axe, un cylindre d'aluminium de 6mm de diamètre et de omm, i d'épaisseur, soutenu par un support fixé à un bloc de soufre. A l'intérieur du cylindre d'aluminium on avait disposé un tube de verre très mince étiré à la lampe, et fermé à sa partie inférieure. On coula de la paraffine aussi pure que possible, dans le tube extérieur, et l'on attendit qu'elle fût solidifiée. Le petit tube central constituait une cavité dans laquelle on pouvait descendre la matière active, de façon à l'amener dans l'axe de la masse cylindrique de paraffine. Cette matière active était un peu de chlorure de radium enfermé dans un petit tube de verre très mince de 1 mm environ de diamètre sur 6 mm de hauteur. Le cylindre de cuivre extérieur était en relation avec une pile à eau qui, suivant les cas, comprenait 100 ou 200 éléments; le cylindre central en aluminium était isolé et en relation avec un électromètre à feuille d'or. Dans ces conditions, en l'absence de l'influence du radium, l'électromètre n'accuse aucun courant; dans quelques mesures des défauts d'isolement ont fait naître de faibles courants dont on a tenu comple comme correction. Si l'on vient alors à introduire dans le tube central la matière active, la feuille d'or de l'électromètre se déplace rapidement accusant un courant au travers de la couche annulaire de paraffine. L'effet est dû aux rayons pénétrants qui ont traversé les deux enveloppes de verre, le cylindre d'aluminium et une épaisseur de paraffine plus ou moins considérable; à l'effet de ces rayons il faut joindre celui des rayons secondaires plus absorbables provoques soit au travers des diverses matières, soit à la sortie des diverses enveloppes. Les rayons pénétrants traversent même la paroi du tube extérieur et sortent de l'appareil, ionisent l'air sur leur passage et provoquent des déperditions qui, avec la disposition employée, ne permettent pas de faire une mesure précise du courant qui s'établit entre les cylindres de cuivre et d'aluminium.

- a Lorsqu'on enlève le radium cette perturbation ne se produit plus; à partir du moment où l'influence du rayonnement a cessé, on observe dans l'électromètre un courant qui va en s'affaiblissant progressivement, et qui peut s'interpréter par la persistance de l'état d'ionisation où la paraffine solide a été mise par le rayonnement qui l'a traversée, état qui se détruit peu à peu avec le temps. Les nombres que l'on trouvera plus loin sont relatifs aux vitesses de charge de l'électromètre à divers instants, après le moment où le radium a été retiré du tube central.
- » Dans l'expérience précédente la paraffine s'est chargée. Si l'on met à la terre les deux cylindres en supprimant la communication avec les pôles, puis si l'on isole le cylindre d'aluminium, on voit celui-ci se charger régulièrement en sens contraire de la charge précédente. Ce courant peut être l'effet de la disparition progressive de l'état de polarisation du diélectrique. Il peut également être partiellement produit par une faible ionisation résiduelle qui n'aurait pas encore totalement disparu. Si alors l'on introduit de nouveau le radium dans l'appareil, on provoque dans la paraffine une nouvelle ionisation qui donne lieu à une recombinaison rapide des charges libérées; on observe d'abord un courant notable, qui devient très faible au bout de quelques secondes, quand la majeure partie de la charge de la paraffine a été neutralisée.
- » La parassine avait été sondue le 20 sévrier 1902 et les expériences qui viennent d'être décrites avaient été exécutées le lendemain et le surlendemain, sur la parassine resroidie. On pouvait penser que le temps écoulé depuis la solidification n'était pas suffisant pour que la masse solide eût repris un état d'équilibre moléculaire stable. L'appareil a été alors abandonné à lui-même pendant un an, et les expériences surent reprises en mars 1903, dans les mêmes conditions.
- » Le Tableau suivant résume les résultats obtenus à un an de distance. Les nombres expriment en volts la vitesse de la charge de l'électromètre par seconde; ils sont proportionnels au courant qui s'établit entre les deux cylindres. Les temps sont comptés à partir de l'instant précis où le radium a été retiré de l'appareil, c'est-à-dire à partir du moment ou l'influence radiante a cessé d'agir.

	22 févrie	er 1902.		21 mars 1903.				2	6 ma	rs 1903.	
3h 1	Durée de l'influence : 2 minutes.		m,	3 <sup>h</sup> 27 <sup>m</sup> . 4 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup> .  Durée Durée  de l'influence : de l'influence : 5 minutes. 10 minutes.		Durée de l'influence :			l'inf	irée luence : nutes.	
Heures.	Courant.	Heures.	Courant.	Heures.	Courant.	ŀ	leures.	Courant.	Heu	res.	Courant.
m s	v »	m s	∀ )/	m s	0,0679		o.23 s	0,0845	m	))` ))`	v ))
>>	))	))	>>	))	))		0.39	0,0678	0,8	37,5	0,0618
>>	))	>>	>>	1.19,4	0,0407		1.18	0,0520	τ./	<b>48</b>	0,0378
2.27,2	0,0357	2.26,5	0,0368	2.23,5	0,0336		))	)>		))	))
>>	))	6.38	0,0256	5. 2,5	0,0229		5.39,5	0,0286	4.5	25,5	0,0267
8,26,5	0,0178	))	>>	8.45,5	0,0153		8.17,2	0,0235	7.5	Ď 1	0,0178
»	» ·	13.41	0,0122	))	>>	1	2.19	0,0187		))	))
23. 1,2	0,0088	. »	))	>>	))		))	>>	,	>>	))
>>	, ))	45. 8	0,0033	>>	)>		))	»		>>	))

» On voit qu'il y a concordance complète entre les résultats observés sur le même échantillon de paraffine à treize mois de distance. L'effet augmente avec la durée de l'influence du rayonnement.

» Les courbes qui représentent les nombres précédents ont l'allure de branches d'hyperboles.

» On sait que les lois théoriques et expérimentales de la recombinaison des ions gazeux sont représentées par des branches d'hyperboles. Les nombres ci-dessus ne sont pas assez précis pour que l'on puisse en déduire des conséquences théoriques relatives aux propriétés de la paraffine ionisée. On peut cependant les considérer comme mettant nettement en évidence, au moins qualitativement, la conductibilité acquise par la paraffine sous l'influence du rayonnement pénétrant du radium. On devra tenir compte de cette conductibilité dans les expériences où la paraffine est employée comme isolant et est traversée par le rayonnement étudié.

» L'analogie de ce phénomène avec celui qui se manifeste dans tous les diélectriques traversés par les rayons X conduit à penser que le rayonnement du radium produit des effets du même ordre au travers de tous les diélectriques solides, comme au travers des diélectriques liquides et gazeux. »

CHIMIE MINÉRALE. — Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium. Note de M. Henri Moissan.

« En poursuivant nos recherches sur de nouveaux composés du césium et du rubidium, nous avons pu préparer, après les hydrures de ces métaux (¹), le césium-ammonium et le rubidium-ammonium, en fixer l'analyse et en étudier quelques propriétés.

» Pour obtenir ces combinaisons nous avons fait arriver l'ammoniac liquéfié, au contact du métal brillant, passé au préalable à la filière dans un courant d'acide carbonique sec. Nous avons décrit précédemment l'appareil qui était employé dans ces recherches (²) nous n'avons donc pas à y revenir.

» Césium-ammonium. — Cette préparation est assez délicate, parce que le césium, prenant feu en présence de l'air, ne peut être manié que dans un gaz inerte bien sec : acide carbonique ou hydrogène.

» Lorsque le métal est placé dans le tube en U de notre appareil, le césium-ammonium se forme avec facilité. L'attaque se produit à la pression ordinaire dans une atmosphère de gaz ammoniac à la température de +40°. A partir de ce point et dès que l'on refroidit par un mélange d'acétone et d'acide carbonique, on voit se former en abondance un liquide bleu à reflets mordorés.

» La couleur du césium-ammonium se rapproche de celle du laiton et est moins foncée que celle du sodammonium, ou du lithium-ammonium.

» Le césium-ammonium est cristallin : s'il est projeté dans l'air, chaque parcelle prend feu et brûle avec une très belle incandescence.

» Ce composé est très soluble dans l'ammoniac liquéfié avec lequel il donne une solution bleue à reflets mordorés, d'abord huileuse, qui grimpe très peu sur les parois du tube. Si l'on élève la température de cette solution de césium-ammonium, ou si l'on soumet le tube en U qui la renferme à l'action du vide, il y a dissociation, puis décomposition complète, et l'on obtient le métal césium sous forme de petits cristaux brillants qui tapissent

<sup>(1)</sup> H. Moissan, Sur les hydrures de rubidium et de césium (Comptes rendus, t. CXXXVI, 1903, p. 587).

<sup>(2)</sup> H. Moissan, Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium (Comptes rendus, t. CXXVII, 1898, p. 685).

les parois du tube. C'est une répétition, faite avec le césium, de l'expérience de Seely (1).

- » Analyse. Les échantillons qui ont servi à faire l'analyse ont été préparés avec un poids déterminé de césium pesé dans une atmosphère d'hydrogène. Le césium a été ensuite transformé en métal-ammonium. On produisait enfin la décomposition de façon à obtenir un césium en très petits cristaux, qui était à nouveau attaqué par un excès d'ammoniac liquéfié. Puis, par distillation, on enlevait lentement l'ammoniac jusqu'à ce que l'on produise à la partie supérieure du métal-ammonium un petit anneau miroitant de césium qui indiquait que l'excès d'ammoniac avait été chassé.
- » Par suite de pesées successives on obtenait ainsi un métal-ammonium exempt d'un excès d'ammoniac. Cet artifice a été employé par M. Joannis dans ses belles recherches sur les métaux-ammoniums (2).
  - » Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants, en prenant Cs = 132,5:

		Théorie 1
1.	2.	pour, Az H <sup>3</sup> Cs.
Césium 89,30	88,96	88,62
Ammoniac 10,69	11,03	11,37

- » Rubidium-ammonium. Ce composé s'obtient avec plus de facilité que le précédent, car le rubidium est plus maniable à l'air que le césium. A la température de  $-75^{\circ}$ , le rubidium n'est pas attaqué par l'ammoniac liquéfié; mais, aussitôt que la température s'élève de quelques degrés, la combinaison se produit et il se fait une solution bleue intense. La couleur de cette solution change avec la température; elle ne prend un ton mordoré que quand elle approche de  $-20^{\circ}$ . L'attaque du rubidium par le gaz ammoniac commence à  $-3^{\circ}$  à la pression d'une atmosphère.
- » C'est donc le point de décomposition du rubidium-ammonium dans une atmosphère de gaz ammoniac sous 760<sup>mm</sup> de pression.
- » Le rubidium-ammonium est lui aussi très soluble dans l'ammoniac liquéfié. Il grimpe moins que le sodammonium sur les parois du tube. Par départ d'ammoniac, il fournit un métal d'un blanc mat, ayant l'apparence de l'argent et cristallisé en petits prismes très brillants.
- » Analyse. Elle a été faite par les procédés décrits plus haut et nous a fourni les chiffres suivants, en prenant Rb = 85,2:

			Théorie
	1.	2.	pour Az H3 Rb.
Rubidium	84,52	83,85	83,36
Ammoniac	15,47	16,14	16,63

<sup>(1)</sup> SEELY, Chemical News, t. XXIII, p. 169.

<sup>(2)</sup> JOANNIS, Comptes rendus, t. CIX, p. 900 et 965; t. CX, p. 238; t, CXII, p. 337 et 392; t. CXIII, p. 795.

- » Nous avons utilisé ces solutions de césium-ammonium et de rubidium-ammonium dans l'ammoniac liquéfié à la préparation des carbures de césium et de rubidium ainsi qu'à celle des acétylures acétyléniques correspondants. »
- M. Alpred Picard, qui, il y a quelques semaines, faisait hommage à l'Académie du Tome I de son « Rapport général administratif et technique sur l'Exposition universelle internationale de 1900 », présente le second Volume de la même publication.
- « Ce Volume traite spécialement des palais édifiés aux Champs-Élysées, à l'Esplanade des Invalides, sur les quais ou berges de la Seine et dans la partie inférieure du Champ-de-Mars.
- » Pour toutes les charpentes métalliques, les méthodes de calcul sont indiquées en ce qu'elles peuvent avoir d'essentiel et d'intéressant. Les progrès de la résistance des matériaux ont permis, à l'inverse de ce qui avait encore eu lieu en 1889, de n'écarter aucune des fermes conçues par les architectes, sans autre motif que la difficulté des vérifications relatives à la stabilité. Une mention particulière est due aux calculs qu'a nécessités l'ossature du grand Palais des Champs-Élysées et qui se sont traduits par des volumes. Pour ne citer qu'un exemple, les fermes courantes des nefs, au lieu de reposer suivant l'usage sur des appuis uniques, avaient comme supports des piliers jumelés, des fourches encastrées à leur base : il a fallu recourir aux équations de déformation élastique.
- » De nombreux et importants ouvrages en ciment armé font l'objet d'une description détaillée.
- » L'immense frise polychrome de l'avenue d'Antin, dans la composition de laquelle M. J. Blanc, ancien grand prix de Rome, a déployé tant de talent, mérite aussi d'être signalée. Elle présente l'une des premières applications du grès cérame décoratif, dont la Manufacture nationale de Sèvres a entrepris la fabrication. Ce grès, fait de simples argiles et légèrement vitrifié dans la masse, est absolument imperméable à l'eau, ce qui le met à l'abri des atteintes de la gelée. Des couvertes colorées, analogues à celles de la porcelaine, mais d'un faible glacé, lui donnent les tons les plus divers. Les pièces ont été obtenues en une seule cuisson au grand feu; l'émaillage se faisait au cru après moulage. »

#### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de diverses Commissions.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Commission chargée de juger le concours du prix Binoux (Histoire des Sciences) pour 1903. — MM. Bouquet de la Grye, Berthelot, Grandidier, Guyou, Darboux.

Commission chargée de juger le concours du prix Montyon (Arts insalubres) pour 1903. — MM. Moissan, Haller, Schlæsing, Troost, Gautier.

Commission chargée de juger le concours du prix Wilde pour 1903. — MM. Berthelot, Maurice Levy, Lœwy, Mascart, Moissan.

Commission chargée de juger le concours du prix Tchihatchef pour 1903.— MM. Grandidier, Perrier, Bouquet de la Grye, Bornet, Van Tieghem.

Commission chargée de juger le concours du prix Cuvier pour 1903. --MM. Gaudry, Perrier, Giard, Bouvier, Delage.

Commission chargée de juger le concours du prix Parkin pour 1903. — MM. Fouqué, Michel Lévy, Bouchard, Mascart, Brouardel.

Commission chargée de juger le concours du prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques) pour 1903. — MM. Poincaré, Appell, Émile Picard, Jordan, Darboux.

Commission chargée de juger le concours du prix Petit d'Ormoy (Sciences naturelles) pour 1903. — MM. Bornet, Van Tieghem, Gaudry, Perrier, Giard.

Commission chargée de juger le concours du prix Boileau pour 1903. — MM. Maurice Levy, Sarrau, Léauté, Boussinesq, Sebert.

Commission chargée de juger le concours du prix Estrade-Delcros pour 1903. — MM. Gaudry, Darboux, Berthelot, Mascart, Moissan.

Commission chargée de juger le concours du prix Cahours pour 1903. — MM. Moissan, Troost, Gautier, Ditte, Haller.

Commission chargée de juger le concours du prix Saintour pour 1903. — MM. Darboux, Berthelot, Gaudry, Maurice Levy, Haton de la Goupillière.

### CORRESPONDANCE.

- M. R. Коси adresse, de Bulawayo, Rodesia (Sud-Africa), ses remerciments à l'Académie, pour son élection à la place d'Associé étranger.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Quatre nouveaux Volumes de l'International Catalogue of scientific literature (first annual issue): G. Mineralogy; H. Geology; J. Geography mathematical and physical; List of Journals.
- 2° Un opuscule de M. Rollet de l'Isle, intitulé: « Calcul de l'heure et de la hauteur d'une pleine mer, au moyen des constantes harmoniques ». (Extrait des Annales hydrographiques, 1903.) (Présenté par M. Hatt.)

3° Un Volume de M. Alfred Angot, portant pour titre « Instructions météorologiques, 4° édition ». (Présenté par M. Mascart.)

ASTRONOMIE. — Perturbations séculaires du premier degré par rapport à l'excentricité. Note de M. Jean Mascart, présentée par M. Lœwy.

« Le calcul de la quantité R permet d'obtenir, en coordonnées polaires, la courbe décrite par la planète dans un système d'axes mobiles (OX étant parallèle au vecteur de Jupiter au Soleil) dont l'origine décrit un cercle de rayon a avec un mouvement à peu près uniforme, et cela d'autant plus que l'excentricité de l'astre troublé est plus petite.

» La méthode que nous avons employée permet donc, par des approximations successives, de parvenir à des formules générales, applicables dans tous les cas aux perturbations de Jupiter; l'inclinaison de l'orbite est très généralement assez petite et n'influe guère sur la valeur de l'élongagation  $\theta$  introduite par le problème plan; enfin nous avons conduit les calculs jusqu'aux termes du troisième ordre par rapport à l'excentricité, car si l'on voulait dépasser cette approximation les calculs cesseraient bientôt d'être abordables et il serait plus avantageux d'expliciter les opérations pour étudier séparément un groupe bien déterminé de planètes. Au surplus, n'ayant aucun parti pris relativement à la nature des perturba-

$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	a.	N4.	N_4.	$N_s$ .	N_5.	$N_6$ .	N .6.	N7.	N7.
					— 350a.10 <sup>-6</sup>	2371.10-6	3514.10-6	1791.10-6	$-2415.10^{-6}$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		U			U		- 2165	1186	1564
						, 0	- 1197	721	923
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		*			,		818	56o	— 702
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1/20	2000		- 55				
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	. 0 0	283/ ro-1	-/12/100 . 10-8	15/0.10-1	-21420.10-8	1051.10-7	-14726.10-8	7289.10-8	-9613.10-8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		•				843		5410	6944
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				·				4155	-5248
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					,	,	<b>—</b> 5327	2637	-3263
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0					,	1701	-2066
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		* *			,	207	<b>—</b> 2552		1455
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						,	1635	779	921
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			~ 0				- 1248		— 691
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				·	, ,		- 1032	492	568
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				_		,	- 900	428	— 491
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			7-4			•	· ·	*	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1332.10-9	— 2277.10 <sup>-9</sup>	1501.10-9	- 2072.10 <sup>-9</sup>	1200.10-9	- 1489.10-9	641,10-9	- 777·10 <sup>-9</sup>
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				~	*.			587	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			· u		Pr -		1181	512	606
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							985	424	- 497
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						626		320	- 371
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-							264	305
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		*		1.7.		407	479	205	— 235
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			, 0				.,,	165	189
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-		. 0					149	- 172
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			~			0		- 0	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		752	- 9196.10 <sup>-10</sup>		→ 3779.10 <sup>-10</sup>	189	- 2171.10 <sup>-10</sup>	8988.10-11	-1016.10 <sup>-10</sup>
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,771	579		241		138		6483	— <sub>72</sub> 8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,751	524	- 6334	217	— <sub>2</sub> 536	123	- 1404	5711	- 641
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,733	481 .	- 5 <sub>797</sub>	198	- 2308	111	- 1265	5189	584
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,705	416	- 4993	169	— 1969	9366.10-11	→ 1064	4277	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,673	355	- 4248	143	— 16 <b>5</b> 9	7779	- 88 <sub>1</sub>		- 392
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		316	- 3771	126	1458		- 767	3037	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,618	271	- 3218	107	— 1228	5627	<b>→</b> 634	2490	276
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		243	<del></del>	9550.10-11	— 1098	4890	— 55o	2147	<b>—</b> 238
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,583	226	- 2676	8837	- 1014	4573	- 514	2020	- 225
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		214	2532	8339	956	4290	482	1861	206
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		151	- 1772	5737	<b>—</b> 653	2802	- 311	1200	- 132
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,433	106	1234	3923	- 444	1870	- 206	769	- 844.10-11
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			- 1177		429	1769	- 196	726	— <sub>79</sub> 5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2,412	9523.10-11	— 1105	3494	<del></del> 395	1644	- 182	671	- 734
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		8547	<del>-</del> 990	3115	351	1452	<del></del> 161	589	644
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			· ·	2785	313	1286	- 141	508	<b>—</b> 557
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			- 813	2529	- 284	1151	— 127	459	500
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					<b>→</b> 251 `	1006	- 111	397	<b>—</b> 432
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							916.10-11		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						637	- 699	244	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					— 13o	492	- 538		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					~ I12		454	155	
2,136 $2294$ $-359$ $751$ $-829$ $298$ $-323$ $109$ $-118$ $2,123$ $2147$ $-242$ $700$ $-772$ $279$ $-303$ $100$ $-108$ $-108$						340		124	
2,123 $2147$ $-242$ $700$ $-772$ $279$ $-303$ $100$ $-108$		_				298		· ·	
2 108 1080 - 223 633 - 605						279	- 303	-	
	2,108	1980	223	633	695	253	- 275	89	- 97

tions, nous laissons subsister les termes séculaires tels qu'ils s'introduisent naturellement dans les opérations successives, bien qu'ils puissent correspondre, en fait, à des inégalités à longues périodes : et, pour légitimer cette manière de faire, nous avons montré (') que ces termes ne sont pas très élevés, et que le petit nombre d'oppositions observées pour les planètes rendra presque toujours illusoire le souci de vouloir s'en débarrasser systématiquement.

- » Si la marche suivie n'est pas parfaite, elle permet, du moins, une approximation suffisante pour la majorité des cas : car il ne s'agit pas ici d'obtenir une théorie complète et précise de tel astéroïde, mais bien d'avoir des indications sur la variation des perturbations tout du long de l'anneau et, par suite, sur la constitution même de cet anneau.
  - » Ainsi, par approximations successives, hous avons obtenu (\*)

$$R = \sum M_n \cos n\theta + \sum \theta \cdot N_n [p \sin(k+n)\theta - q \cos(k+n)\theta] + f(p,q,\epsilon,k,\theta),$$

les différents termes de f étant, soit du premier ordre et périodiques, soit du second ordre au moins.

» En se reportant à nos notations on reconnaît que le terme  $M_0$ , indépendant de p, q et  $\theta$ , s'introduit comme facteur de  $\cos^2\theta + \sin^2\theta$  et provient des formes suivantes :

$$\delta p \cos k\theta + \delta q \cos k\theta$$
,  $\frac{\delta p^2 + \delta q^2}{2}$ ,  $\frac{\delta p^2 - \delta q^2}{2} \cos 2k\theta + \delta p \, \delta q \sin 2k\theta$ ;

et la forme même de  $\delta p$  et  $\delta q$  indique suffisamment que les termes en M proviennent des mêmes formes, et de celles-là seules.

» Nous donnons aujourd'hui les valeurs des coefficients N pour les termés du premier ordre en p et q ».

ASTRONOMIE. — Sur la visibilité du disque lunaire éclipsé, pendant la secondé partie de l'éclipse du 11-12 avril 1903. Note de Dom M. Amann, présentée par M. Wolf.

« Les observations de l'éclipse de Lune du 12 avril dernier, publiées dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences et dans le Bulletin de la

<sup>(1)</sup> Annales de l'Observatoire de Paris, t. XXIII.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 17 février 1902.

Société astronomique de France, s'accordent, à quelques rares exceptions près, pour remarquer que la partie éclipsée a été complètement ou presque complètement invisible. L'opacité de l'ombre a été constatée dans les observatoires de Paris, Marseille, Bordeaux, Toulouse et Juvisy (¹).

- » A Aoste (Italie), mon confrère Cl. Rozet et moi, nous avons suivi l'éclipse pendant toute sa durée, et nous avons constaté, en effet, que, pendant sa première partie, la portion éclipsée du disque est restée invisible.
- » Nous nous sommes servis de trois réfracteurs : l'un de 17<sup>cm</sup> d'ouverture utile (de Prazmowski); l'autre de 108<sup>mm</sup> (de Steinheil), et le troisième de 40<sup>mm</sup> (de Dom Siffert).

» Depuis le commencement de l'éclipse jusque vers minuit (temps moyen de Paris), la partie dans l'ombre parut toujours complètement noire, aussi noire que le fond du

ciel, et il était impossible d'y distinguer aucun détail.

- » Mais à partir de ce moment (12h 1m), nous avons commencé à voir la partie plongée dans l'ombre, laquelle revêtait au bord du disque une couleur rouge cuivré, et rouge brun au centre. Elle continua à rester visible avec la même teinte jusque vers 13h 15m. A 13h 9m, mon confrère a vu, à l'œil nu, le disque entier de la Lune; le contour de la partie éclipsée lui parut plus clair que le centre et de couleur rouge cuivré. Cette dernière observation correspond exactement, quant à l'heure et quant à la visibilité du contour, au neuvième cliché obtenu, à Toulouse, par M. Montangerand (2).
- » Il faut encore ajouter qu'à 12<sup>h</sup> 17<sup>m</sup>, vers le milieu de l'éclipse, la région comprise entre les cratères Galilée et Piazzi commença à prendre une couleur rouge brique très accusée. Cette teinte s'étendait, à 12<sup>h</sup> 59<sup>m</sup>, jusqu'au cratère Scheiner. Sa largeur moyenne était d'environ deux fois le grand axe de Tycho. La région teintée s'illumina de plus en plus jusque vers 13<sup>h</sup> 24<sup>m</sup>; toutefois les détails de la surface n'y ont pu être aperçus nettement.
- » Les observations de MM. M. Farman et H. Chrétien, à l'observatoire de Chevreuse (³), et de M. Kannapell, à l'observatoire de la Faculté des Sciences de Paris (⁴), confirment bien celles que nous avons faites ici.
- » Pendant toute la nuit du 11-12 avril, le ciel resta parfaitement pur. Il n'y eut pas le moindre nuage. L'atmosphère était très transparente et très calme. »

(2) Comptes rendus, t. CXXXVI, p. 951.

(4) Comptes rendus, t. CXXXVI, p. 989.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXVI, 1903, p. 950, 982, 988 et 989. — Bull. de la Soc. astr. de France, mai 1903, p. 224.

<sup>(3)</sup> Bull. de la Soc. astr. de France, mai 1903, p. 226.

GÉOMÉTRIE. — Sur la décomposition d'une substitution linéaire, réelle et orthogonale, en un produit d'inversions. Note de M. Léon Autonne, présentée par M. Jordan.

« L'inversion étant, dans un espace quelconque, la transformation par rayons vecteurs réciproques, la présente Note contient la solution complète et effective de la question suivante : Décomposer une substitution linéaire n-aire S, réelle et orthogonale, en un produit d'inversions. Que la décomposition est possible, on le sait d'avance. En effet, S est isogonale, c'est-à-dire conserve les angles. Or (Liouville, MM. Darboux, Poincaré, Goursat, etc.) toute isogonale est un produit d'inversions.

» Conservons la terminologie et les notations de mes Communications précédentes (22 juillet 1901, 17 mars et 7 juillet 1902, 9 mars 1903).

» Soient n variables réelles  $x_i$  (i=1,2,...,n), coordonnées d'une sphère réelle x dans un espace à n-2 dimensions,  $\sum x^2=1$ . L'invariant simultané, vis-à-vis de toute S,  $\sum xy$  des deux sphères x et y est le cosinus de leur angle. Je définis une *inversion* A comme une S, où : 1° le déterminant |A|=-1; 2°  $|\rho E-A|=(\rho-1)^{n-1}(\rho+1)$ ; on a

$$A(x,y) = E(x,y) - 2\xi\eta$$
 où  $\xi = \sum ax$ ,  $\eta = \sum ay$ ,

les  $a_i$  étant les coordonnées de la sphère invertante  $a_i$   $\sum a^2 = 1$ .

» Le polysphère A des p sphères  $a_1, ..., a_p$  fournit une S, si  $S = A_1, ..., A_p$ , où  $a_j$  est la sphère invertante de l'inversion  $A_j$  (j = 1, 2, ..., p). On se trouve ainsi en présence de deux problèmes réciproques :

- » I. Construire S, connaissant &;
- » II. Construire A, connaissant S.
- » Voici la solution du problème I. Nommons  $\lambda_{jk}$  le cosinus de l'angle des deux sphères  $a_j$  et  $a_k$ ; soit sig. z une expression telle que sig. z = -1, o ou 1, suivant que z est < 0, o ou > 0. Posons

$$\xi_j = \sum_i a_{ji} x_i, \qquad \eta_j = \sum_i a_{ji} y_i$$

et introduisons les deux matrices p-aires

$$\Lambda_p = (\lambda_{jk}), \quad V_p = [\mathbf{1} + \lambda_{jk} \operatorname{sig.}(k - j)], \quad |V_p| = \mathbf{1}.$$

Alors

$$S(x,y) = E(x,y) - 2V_p^{-1}(\xi,\eta).$$

- » La solution du problème II n'est pas complètement déterminée. On peut, sans changer S, adjoindre à & un polysphère quelconque fermé, c'est-à-dire fournissant une S unité.
- » Pour qu'un polysphère d'ordre p soit fermé, il faut et il suffit : 1º que p soit pair; 2° que les deux matrices p-aires alternées

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} (\mathbf{V}_p - \mathbf{V}'_p) \qquad \text{et} \qquad \mathbf{\tilde{c}} = \frac{1}{2} (\mathbf{V}_p^{-1} - \mathbf{V}'_p^{-1})$$

soient inverses l'une de l'autre.

- » Les polysphères fermés étant ainsi obtenus, il suffit, pour résoudre le problème II, de construire un seul polysphère & fournissant S.
- » On peut toujours, sans restreindre la généralité ni sortir du réel, faire en sorte que n=2l et  $|\pm E-S| \neq 0$ . Alors on aura un polysphère  $\mathcal L$  constitué par l couples  $\Gamma_r$  (r=1,2,...,l) de sphères. Les deux sphères de  $\Gamma_r$  sont orthogonales à toutes les 2(l-1) autres. Si

$$|\rho \mathbf{E} - \mathbf{S}| = \prod_{r} (\rho^2 - 2\rho \cos 2\theta_r + 1),$$

l'angle des deux sphères du couple  $\Gamma_r$  est  $\theta_r$ .

- » Un exposé complet de la théorie paraîtra dans les Annales de l'Université de Lyon.
- » Je me bornerai à dire ici que mes procédés de démonstration sont fondés sur le calcul symbolique des formes bilinéaires et sur la théorie des Elementartheiler de Weierstrass.
- » On peut remarquer que la matrice  $\Lambda_p$  ci-dessus est hypohermitienne. Les propriétés des hypohermitiennes ont joué aussi un grand rôle dans les présentes recherches. »
- PHYSIQUE DU GLOBE. Sur la valeur des moyennes en Météorologie et sur la variabilité des températures en France. Note de M. Alfred Angor, présentée par M. Mascart.
- « L'emploi des moyennes est général dans toutes les recherches de Météorologie et surtout de Climatologie; pour avoir, par exemple, la température moyenne ou normale d'un mois donné, on prend la moyenne arith-

métique des valeurs successives obtenues pour ce mois dans une longue série d'années. Mais il n'est nullement évident que l'emploi de ces moyennes soit légitime; on peut imaginer tel pays où, par suite de la prédominance alternative d'un régime marin et d'un régime continental, on n'aurait tantôt que des hivers chauds, tantôt que des hivers froids; la moyenne arithmétique correspondrait alors à une température qui n'aurait jamais été observée en réalité et n'aurait aucune signification physique.

» Si l'expérience ou l'observation fournissent successivement plusieurs valeurs pour un même phénomène, la moyenne arithmétique de ces nombres est la valeur la plus probable du résultat cherché, sous la condition que toutes les déterminations aient la même précision et que les causes d'erreur soient purement fortuites. Cette dernière condition n'est pas remplie en apparence pour les éléments météorologiques, dont les variations, d'une année à l'autre, sont dues à des causes naturelles. Il faut donc, pour justisier l'emploi de ces moyennes, vérifier que ces causes naturelles se comportent exactement comme des causes fortuites.

» Ayant réussi à reconstituer, pour les différentes régions de la France, 24 séries homogènes de températures, comprenant toutes les 50 mêmes années (1851-1900), j'ai pu vérifier dans quelles limites cette condition était satisfaite. Pour toutes les stations on a calculé la température moyenne de chaque mois et les écarts à la moyenne, d'où l'on déduit, par les règles connues, l'erreur probable d'une observation. On a cherché enfin combien d'écarts dépassaient un multiple donné de l'erreur probable et comparé ces nombres à ceux qu'indique la théorie des erreurs. La conçordance a été tout à fait satisfaisante; il n'y a, de plus, aucune variation systématique dans la fréquence, suivant les saisons, des écarts d'une même grandeur relative. En additionnant les nombres trouvés dans les douze mois pour les écarts qui atteignent un multiple donné de l'erreur probable, on a, pour chaque station, un total de 600 écarts, nombre assez grand pour la vérification des règles de probabilité.

» Le détail de tous les nombres est donné dans une autre publication : il suffira d'indiquer ici combien on a trouvé en moyenne d'écarts qui atteignent ou dépassent un multiple donné de l'erreur probable p et de rapprocher ces valeurs de celles qu'indique la théorie des erreurs fortuites.

Nombre d'observations (sur 600) dont l'écart à la moyenne atteint ou dépasse :

	$\frac{1}{2} p$ .	$p_*$	$_{2}p.$	3 p.	4 p.	5 p.
D'après les observations,	446	301	100	21	4	9,4
D'après la théorie	442	300	106	24	4	0,6

» On peut donc formuler la conclusion suivante:

» Les causes naturelles qui, d'une année à l'autre, produisent les variations de température d'un même mois, se comportent exactement, pour toute la région de la France, comme des causes purement fortuites. La moyenne arithmétique des températures successives observées pour un mois de même nom dans une série d'années est donc la valeur la plus probable de cette température et en même temps celle qui se présente le plus fréquemment.

» L'emploi des températures moyennes est donc légitime (†) et le calcul de l'erreur probable montre sur quelle approximation on peut

compter dans la valeur de ces moyennes.

» Les erreurs probables varient légèrement d'une partie de la France à l'autre. Nous indiquerons seulement, à titre d'exemple, celles qui sont relatives à Paris.

### Erreur probable d'une observation à Paris.

Janv. Févr. Mars. Avril. Mai. Juin. Juill. Août. Sept. Oct. Nov. Déc. Année. ± 1°,54 1°,58 1°,23 0°,97 1°,02 0°,89 1°,03 0°,85 0°,94 0°,88 1°,19 1°,96 0°,46

» L'erreur probable de la moyenne de n observations s'obtient en divisant par  $\sqrt{n}$  l'erreur probable d'une observation. Pour Paris, où la température moyenne de janvier, résultant des 50 années 1851-1900, est de 2°,31, l'erreur probable de cette moyenne est  $\pm$ 0°,22. Il y a donc seulement une chance sur deux pour que la moyenne déduite d'un nombre beaucoup plus grand d'observations reste comprise entre 2°,1 et 2°,5. On voit combien grand est le degré d'incertitude qui pèse sur la valeur absolue des moyennes résultant même de cinquante années d'observations, et combien il convient d'être réservé dans toutes les considérations que l'on peut être tenté d'émettre sur la variabilité des climats.

» Une autre conclusion qui résulte de cette étude est que, pour établir des cartes qui représentent la distribution moyenne des températures, il est absolument indispensable que toutes les séries employées soient les plus longues possible, mais surtout composées des mêmes années d'observations. Sans cette précaution, les différences trouvées entre deux stations pourraient dépendre surtout des années qui sont entrées dans le calcul des moyennes et ne pas correspondre à des différences physiques réelles; ces

<sup>(1)</sup> Il ne faudrait pas, sans vérifications préalables, généraliser ces conclusions pour d'autres régions ni pour d'autres éléments météorologiques. Pour la pluie notamment, la signification des moyennes semble beaucoup plus douteuse.

différences changeraient de valeur et souvent même de sens, suivant qu'on prendrait telle ou telle période.

» On indique du reste, dans le Mémoire complet, comment on peut éliminer cette cause d'erreur et ramener, avec une approximation plus que suffisante, des séries de différentes longueurs à être comparables entre elles. »

ÉLECTRICITÉ: — Sur la conductibilité électrique du sélénium en présence des corps traités par l'ozone. Note de M. Edmond van Aubel, présentée par M. Lippmann.

« J.-H. Vincent (¹) a montré le premier que des substances, incapables par elles-mêmes d'impressionner la plaque photographique, acquièrent cette propriété lorsqu'elles ont été soumises à l'action de l'ozone Il a fait ses expériences avec le caoutchouc, la gutta-percha et le camphre et a constaté, par une méthode chimique, que le caoutchouc traité par l'ozone contenait de l'eau oxygénée. L'ozone seul n'agissait pas sur la plaque photographique. Les résultats obtenus devenaient ainsi une conséquence des recherches de W.-J. Russell.

» L'année dernière, P. Villard (²) a fait à la Société française de Physique une communication sur la même propriété des corps traités par l'ozone, mais les expériences antérieures de J.-H. Vincent ne sont pas mentionnées par le physicien français, qui ne donne d'ailleurs pas l'explication des phénomènes intéressants observés par lui. Plus récemment, Octave Dony-Hénault (³) a repris les expériences de P. Villard et attribué les résultats obtenus à la formation d'eau oxygénée. Les travaux de P. Villard et Octave Dony-Hénault constituent donc un complément des recherches de J.-H. Vincent.

» D'autre part, j'ai montré (4) que les radiations émises par l'eau oxy-

<sup>(1)</sup> Beiblätter zu den Annalen der Physik, vol. XXIII, 1899, p. 855.—Fortschritte der Physik des Aethers im Jahre 1899, p. 176.

<sup>(2)</sup> Revue générale des Sciences, vol. XIII, 1902, p. 215. — Société française de Physique. Séance du 7 février 1902.

<sup>(3)</sup> Physikalische Zeitschrift, 15 avril 1903, p. 416. — Bulletin de l'Association belge des chimistes, février 1903, p. 79.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 14 avril 1903.

génée et par l'essence de térébenthine diminuent la résistance électrique du sélénium. Dans la Note actuelle, je me propose d'examiner si les corps traités par l'ozone agissent de même.

» Le dispositif employé est celui qui m'a servi antérieurement.

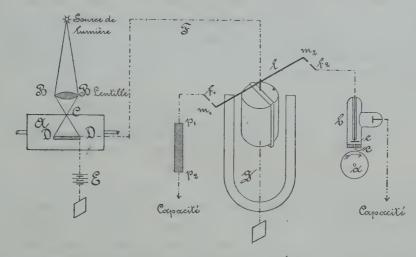
- » 1º Une feuille de caoutchouc rouge a été mise sur le trajet d'un courant d'ozone sec pendant 12 minutes, puis déposée dans une cuvette en porcelaine; celle-ci a été placée dans la caisse en bois qui a été employée précédemment. La résistance électrique du sélénium était au début 599 000 00 hms. Après 15 minutes d'exposition aux radiations émises par le caoutchouc ozonisé, la résistance tombait à 556 000 hms. On plaçait alors l'écran de laiton et, après 1 heure, la valeur de la résistance était remontée à 563 000 hms. Le lendemain, on trouvait que le sélénium avait sensiblement repris sa conductibilité primitive.
  - » Le caoutchouc noir a donné des résultats semblables.
- » 2º Des morceaux de camphre ont été de même soumis au courant d'ozone sec, pendant 25 minutes. La résistance électrique de la pile au sélénium était au commencement 5910000°hms. Les rayons émis par le camphre ozonisé faisaient diminuer cette résistance jusqu'à 510000°hms, au bout de 15 minutes. En interposant l'écran de laiton, on trouvait 534000°hms après une heure et, le lendemain, la résistance initiale était reprise.
- » Ces résultats montrent que les corps traités par l'ozone, et susceptibles d'être attaqués par lui, augmentent la conductibilité électrique du sélénium, mais que le retour à la valeur primitive de la résistance électrique de la pile est extrêmement lent. »

# TÉLÉGRAPHIE. — Sur la transmission de photographies à l'aide d'un fil télégraphique. Note de M. Korn, présentée par M. Cailletet.

- « Pour l'exécution pratique de l'idée de baser une méthode de téléphotographie sur la propriété connue du sélénium (de perdre partiellement sa grande résistance électrique sous l'action de la lumière) il restait encore une difficulté essentielle : c'était la construction d'un appareil récepteur permettant de transformer de très faibles courants électriques en radiations lumineuses dont l'intensité varie avec l'intensité de ces faibles courants transmis.
- » Voici le résumé d'une nouvelle méthode par laquelle des résultats assez satisfaisants ont déjà été obtenus :
  - » La pellicule photographique a du récepteur tourne devant une petite fenêtre (1)

<sup>(1)</sup> A part cette fenêtre la surface du tube est couverte de manière à ne laisser passer aucune radiation lumineuse ou photoactive quelconque.

(0<sup>mm</sup>,25 × 0<sup>mm</sup>,25) c d'un tube à vide b comme un rouleau de phonographe devant la membrane vibrante. A l'aide de courants de haute fréquence (courants de Tesla) on peut produire à l'intérieur du tube des radiations lumineuses, qui feront, après avoir passé par la petite fenêtre, des impressions photographiques sur la pellicule sensible. Celle-ci se meut synchroniquement avec le porte-image A du transmetteur (une pellicule avec la photographie à transmettre enroulée autour d'un cylindre en verre), qui est traversé par un faisceau lumineux très mince BCB et passe, ligne par ligne, devant une pile de sélénium B disposée à l'intérieur du cylindre. Suivant les différents tons de la photographie à transmettre, le sélénium reçoit plus ou moins de lumière; un courant électrique produit par une force électromotrice constante & passant par le sélénium B et le fil télégraphique f au récepteur subira des variations



d'intensité correspondantes et réglera l'intensité des radiations du tube récepteur de la manière suivante : on relie l'électrode active e du tube avec un pôle  $p_1$  de la bobine secondaire d'un appareil de Tesla en intercalant des champs d'étincelles formés par les pointes  $m_1$ ,  $m_2$  d'une aiguille l de galvanomètre et deux pointes fixes  $f_1$ ,  $f_2$ ; suivant les distances  $m_1f_1$  et  $m_2f_2$ , qui varieront avec les courants transmis passant par le galvanomètre g, l'intensité des radiations du tube sera plus ou moins grande. Par cet arrangement, on peut faire correspondre l'intensité des radiations du tube récepteur à l'intensité de la lumière frappant le sélénium du transmetteur et reproduire ligne par ligne la photographie originale.

» Le récepteur téléphotographique décrit ci-dessus peut aussi servir comme récepteur de télautographe (¹) pour la transmission d'écritures, dessins, etc.; il permet dans cette application une vitesse de transmission

<sup>(1)</sup> Avec quelques légères modifications et en employant un transmetteur Bakewell-Caselli.

assez remarquable; vingt à quarante mots ont pu être reproduits en trois minutes dans leur écriture originale; en se servant de la sténographie, on peut même arriver à une vitesse cinq fois plus grande. Ceci n'est du reste pas une limite supérieure; les expériences ont en effet montré que les radiations du tube employé passant par la petite fenêtre donnent encore une impression distincte sur la pellicule sensible dans la cinq-centième partie d'une seconde, ce qui fait espérer que l'on pourra encore augmenter la vitesse de transmission.

» La transmission des photographies est naturellement plus lente, surtout à cause d'une certaine inertie du sélénium, mais les progrès faits récemment dans la construction des piles de sélénium font prévoir qu'on arrivera là aussi à une vitesse de transmission bien supérieure à celle employée jusqu'à présent (une demi-heure pour un portrait de 12<sup>cm</sup> × 16<sup>cm</sup> dans le transmetteur, de 3<sup>cm</sup> × 4<sup>cm</sup> dans le récepteur). »

PHYSICO-CHIMIE. — Sur la théorie des indicateurs colorés. Note de M. P. Valllant, présentée par M. J. Violle.

« Ostwald (Lehrb. d. allg. Ch., 2e édit., 1891, p. 799) et Nernst (Theot. Ch., p. 501) définissent un indicateur coloré: un acide ou une base faibles dont la molécule RH ou ROH a une couleur différente de celle de l'ion R. Ils font jouer à celui-ci le rôle essentiel, sans paraître tenir compte de la couleur propre aux sels de l'indicateur. C'est cependant celle-ci presque seule qui intervient, ainsi qu'on peut aisément s'en rendre compte par l'application de la théorie des ions elle-même.

» Dans le dosage d'une solution de KOH, par exemple, à l'aide d'un indicateur acide RH, on a en présence une certaine quantité de sel RK et un excès de KOH, ordinairement très grand par rapport à la quantité de RK. Cet excès de KOH introduit dans le mélange un grand nombre d'ions K, lesquels, d'après la loi des masses, doivent réduire sensiblement à zéro le nombre des ions R. La couleur de la solution est donc uniquement celle de RK.

» Lorsqu'on additionne ensuite la liqueur d'une solution titrée de HCl, par exemple, KOH est remplacé par KCl plus dissocié, le nombre des ions K augmente encore et RK reste à l'état de molécules complètes.

» Enfin, lorsque RK est transformé par HCl en RH, un certain nombre d'ions R peuvent apparaître, mais RH étant par hypothèse un acide faible est toujours très peu dissocié, en sorte que l'influence des ions R sur la couleur de la solution reste insensible.

- » Il semble, d'après cela, qu'il faille revenir à la vieille définition des indicateurs: un acide ou une base faibles dont la couleur diffère de celle de leurs sels.
- » A l'appui de cette manière de voir, je donne les résultats de quelques mesures colorimétriques faites, au spectrophotomètre Gouy, sur le paranitrophénol (PH) et son sel de K : elles ont porté sur les trois radiations :

$$\lambda_1 = 522^{\mu\mu}, \quad \lambda_2 = 515^{\mu\mu}, \quad \lambda_3 = 508^{\mu\mu}.$$

- » 1º Le paranitrophénol est incolore et l'ion P coloré. Le Tableau I donne les coefficients d'absorption  $a_{\lambda}$  de 3 solutions de PH, calculés dans l'hypothèse qui précède. Ces coefficients sont 3 à 3 égaux à plus de  $\frac{1}{10}$  près, c'est-à-dire au degré d'approximation des mesures.
- » 2º Le paranitrophénate de K est coloré. La couleur d'une solution de PK, additionnée d'un grand excès de KOH, est en effet indépendante : 1º de la quantité de KOH; 2º de celle de PK (Tableau II). On en conclut que, conformément à la théorie, PK n'est pas dissocié et qu'il est coloré.

TABLEAU I.					TA	ABLEAU ]	п.	
Concent.	<i>a</i> \	a)	a)	Conce	en KOH.	$a_{\lambda_i}$ .	$a_{\lambda_a}$ .	$a_{\lambda_3}$ .
en en.	$a_{\lambda_1}$ .	$a_{\lambda_2}$ .	$a_{\lambda_{\mathfrak{g}}}$ .	en i ix.	CII IX OII.	66 V 1 .	-	ω×3.
	462	696	904	10-4×	0/0	447	673	911
1 .	+6	+18	- 6	1/2	4	19	-29	-35
1 8 0	·+-1	-19	-34	1/4	6	31	· · · · · · · ·	-31
1 6 0	-7	+ 2	43	1 8	8	+49	. +31	+65

- » 3º Le paranitrophénate de K a même couleur que son anion. Ce fait, qui résulte immédiatement de la comparaison des Tableaux I et II, fournit un procédé commode de détermination de la dissociation hydrolytique du sel PK et permet ainsi de préciser les conditions d'emploi de PH comme indicateur acide.
- » D'après ce qui précède, si  $a'_{\lambda}$  et  $a_{\lambda}$  sont les coefficients d'absorption pour  $\lambda$  de deux solutions de même concentration en PK, l'une pure, l'autre additionnée d'un grand excès de KOH, l'expression  $1 \frac{a_{\lambda}}{a_{\lambda}}$  doit représenter le pour 100 de la première solution qui se trouve à l'état de molécules PH incolores, c'est-à-dire le degré de dissociation hydrolytique  $\beta$  de cette solution. Voici à ce sujet quelques-uns des résultats obtenus. V représente le nombre de litres de solution par équivalent-gramme de PK dissous,

 $(1-\beta)_m$  la valeur moyenne du quotient  $\frac{a'_{\lambda}}{a_{\lambda}}$ ,  $\varepsilon$  l'écart maximum avec cette valeur moyenne :

V...... 10 50 100 200 400 800 4000 8000 16000 
$$(1-\beta)_m$$
..... 0,761 0,738 0,743 0,738 0,742 0,727 0,393 0,229 0,144  $0$ 0,013 0,016 0,014 0,012 0,023 0,004 0,020 0,006 0,005

» La dissociation hydrolytique du sel PK est donc toujours considérable, elle décroît d'abord rapidement quand augmente la concentration, puis demeure sensiblement indépendante de celle-ci pour décroître à nouveau aux concentrations élevées (voir la note).

» Dès lors, si l'on veut doser une solution de KOH à l'aide de PH, en ajoutant progressivement à la solution une liqueur titré de HCl par exemple, la couleur ne demeurera constante qu'autant qu'il y aura suffisamment de KOH en excès pour empêcher l'hydrolyse du sel PK. Lorsque cette limite sera dépassée, la coloration diminuera progressivement jusqu'à zéro.

» L'hydrolyse des sels de l'indicateur est sans importance lorsque l'indicateur est, comme dans le cas actuel, incolore. Il n'en serait pas de même si cet indicateur était lui-même coloré, car le changement de coloration se produirait alors avant la neutralisation complète.

» Toutefois, dans l'emploi du paranitrophénol, il conviendra de noter, non pas l'instant du début de la décoloration, mais celui de la décoloration totale. Les sels de cet indicateur étant très hydrolysés, l'erreur par défaut qu'on commettrait dans le premier cas serait en effet beaucoup plus considérable que l'erreur par excès commise dans le second, car PH est excessivement peu dissocié (1 pour 100 environ à la concentration de  $\frac{1}{1000}$ ) et il suffit d'un très léger excès d'acide fort pour rendre sa dissociation pratiquement nulle.

» Note. — Cette loi de variation est bien conforme à la théorie. Soient, en effet,  $K_1$  et  $K_2$  les constantes de dissociation hydrolytique et électrolytique du sel PK, C la concentration totale de la solution en PK, c la quantité hydrolysée,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  les nombres de molécules PK, KOH et PH ionisées. On a, d'après la loi des masses,

$$K_{1}[C-c-c_{1}] = (c-c_{2})(c-c_{3}),$$

$$K_{2}[C-c-c_{1}] = (c_{1}+c_{2})(c_{1}+c_{3});$$

$$d'où$$

$$\frac{K_{1}}{K_{2}} = \text{const.} = k^{2} = \frac{(c-c_{2})(c-c_{3})}{(c_{1}+c_{2})(c_{1}+c_{3})}.$$

Le produit  $c_2c_3$  des ions OH par les ions H est, d'autre part, constant et très petit (voisin de  $10^{-14}$ ).

- » Cela posé, lorsque la solution est excessivement étendue, le second membre de (1) est inférieur à  $\frac{c^2}{c_1^2}$  ou, comme c, peut être sensiblement confondu avec C-c, inférieur à  $\frac{c^2}{(C-c)^2}$ . Donc  $\beta = \frac{c}{C}$  est supérieur à  $\frac{k}{1+k}$ .
- » Lorsque la concentration croît,  $c_2$  et  $c_3$  deviennent rapidement négligeables devant c et  $c_1$  et le second membré de (1) se confond sensiblement avec  $\frac{c^2}{c_1^2}$  ou  $\frac{c^2}{(C-c)^2}$ . A partir de ce moment,  $\beta$  reste constant et égal à  $\frac{k}{1+k}$ .
- » Toutefois, aux fortes concentrations,  $c_1$  devenant nettement inférieur à C-c,  $\frac{c}{C}$  commence de nouveau à décroître. »
- ÉLECTROCHIMIE. Électrolyse des sulfures alcalino-terreux. Note de MM. André Brochet et Georges Ranson, présentée par M. Henri Moissan.
- « L'électrolyse des sulfures alcalino-terreux n'a donné lieu jusqu'à présent à aucun travail. Nos recherches ont porté principalement sur le sulfure de baryum. Ces essais ont été faits à chaud, en raison du peu de solubilité à froid du sulfure et surtout de l'hydrate de baryum. La température de 60°-65° est celle qui convient le mieux.
- » On constate les mêmes faits que dans le cas du sulfure de sodium (¹), c'est-à-dire en solution étendue, formation de soufre, sulfite, hyposulfite, sulfate; mais, dans le cas présent, les produits étant insolubles se déposent sur l'anode.
- » En solution concentrée, il y a séparation de soufre, de baryte et d'hydrogène. Le soufre se dissout dans l'excès de sulfure pour donner des polysulfures et la baryte reste en solution. Dans les conditions de l'expérience, elle n'a aucun effet sur le soufre des polysulfures. On ne constate la formation d'aucun produit d'oxydation, ce qui est facile à mettre en évidence, l'anode restant bien nette.
- » Les polysulfures sont réduits avec formation d'hydrogène sulfuré, lequel avec la baryte régénère le sulfure primitif.
  - » On obtient ainsi les deux réactions inverses, qui sont caractérisées par

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXVI, 1903, p. 1134. (Dans cette Note, lire, pour le Mémoire de Durkee, page 525 au lieu de page 125.)

l'équation

$$Ba {\scriptsize \begin{pmatrix} OH \\ SH \end{pmatrix}} + H^2 O {\scriptsize \rightleftharpoons} Ba {\scriptsize \begin{pmatrix} OH \\ OH \end{pmatrix}} + H^2 + S.$$

- » Il y a lieu de remarquer que, si la température est très élevée, la réaction peut devenir oxydante comme dans le cas d'une solution étendue, mais ici cela semble résulter de l'action de la baryte sur les polysulfures.
- » L'étude de l'électrolyse du sulfure de baryum nous a conduits à de nombreux essais; nous en donnerons deux à titre d'indication.
- » Expérience I. Nous nous sommes servis d'une solution de sulfure de baryum telle que 1<sup>cm³</sup> correspondait à 22<sup>cm³</sup>, 9 de solution décinormale d'iode: soit une teneur de 297<sup>5</sup> de sulfure de baryum hydraté par litre (BaS, 5H<sup>2</sup>O).
- » L'électrolyse fut faite dans un vase en fer servant de cathode et renfermant 900<sup>cm</sup> de liquide. L'anode était formée d'une lame de platine de 1<sup>dm</sup> de côté, soit 2<sup>dm</sup> de surface totale.
  - » L'intensité du courant fut maintenue à 10amp, ce qui correspondait à

 $Da = 5^{amp}$  par décimètre carré et  $Dc = 1^{amp}$ , 6 par décimètre carré.

- » La tension aux bornes resta constante aux environs de  $1^{\text{volt}}$ , 10 et la température fut maintenue à  $60^{\circ}-65^{\circ}$ .
- » Après 2 heures et demie la teneur de la solution avait à peine varié; 1ºm³ correspondait à 22,3 d'iode, soit 289s de sulfure par litre. La perte était donc de 7s,2 au lieu de 104s demandés par la théorie. L'opération n'a donc donné aucun résultat sensible, la réduction représentant 93 pour 100 de la quantité d'électricité fournie à l'électrolyseur.
- » Exemple II. Cet essai a été fait en vue d'étudier la réduction par la méthode d'OEttel; il a été conduit de la même façon que l'électrolyse du sulfure de sodium et dans le même appareil, tenant 125°m³ d'une solution, dont 1°m³ correspondait à 23,2 de solution décinormale d'iode, soit 300° par litre du sulfure hydraté.
  - » L'intensité du courant de 5<sup>amp</sup> correspondait à

$$Da = Dc = 7^{amp}$$
 par décimètre carré.

» Les résultats de cet essai figurent dans le Tableau ci-dessous.

### Électrolyse du sulfure de baryum sans diaphragme.

Durée. To	ension aux bornes.	Hydrogène dégagé.		Rédu	ction.
О	2,70	77,2 pour 100		22,8 p	our 100
12	2,25	42,3 »		57,7	»
21	2,10	33,3 »		66,7	<b>»</b>
30	. 2,10	26,1 »	46	73,9	))
40	2,15	17,7 »		82,3	»
60	2,18	18,3 »		81,7	»
60	2,2-2,4	15,6 »		84,4	<b>»</b>

- » Au bout de 1 heure de marche, par suite du dégagement gazeux insignifiant et du manque d'agitation du liquide, une légère couche de soufre se dépose sur l'anode, le voltmètre et l'ampèremètre se mettent à osciller fortement, il y a formation de produits d'oxydation qui, insolubles, se déposent sur l'anode. Le dispositif ne permettant pas l'agitation, le sens de la réaction change. Au lieu de séparer le soufre, on provoque l'oxydation du sulfure en même temps que la réduction diminue, au bout de 2 heures elle n'est que de 46,0 pour 100, la tension aux bornes étant supérieure à 3<sup>volts</sup>.
- » A la fin de la première heure, 1ºm³ de solution correspondait à 18,9 d'iode décinormal, soit 245g de sulfure hydraté par litre. La perte correspondait à 6g,9 au lieu de 24g,2 exigés par la théorie. La réduction moyenne était de 71,6 pour 100.
- » Remarques et conclusions. La plupart des remarques que nous avons faites au sujet de l'électrolyse des sulfures alcalins (loc. cit.) s'appliquent d'ailleurs à l'électrolyse des sulfures alcalino-terreux. C'est ainsi que l'on peut utiliser comme anode : le platine, le fer, le nickel, etc.
- » Le charbon se comporte également bien; mais si, pour une raison quelconque, la réaction devient oxydante, elle se complique alors du fait d'une légère attaque de l'électrode; le plomb peut également, dans certains cas, se recouvrir de peroxyde. Le cuivre agit comme anode soluble.
- » L'addition de chlorure de sodium ne modifie pas la marche générale de l'opération, mais dans ces conditions le fer et le nickel se comportent comme anode soluble.
- » La baryte étant, dans les conditions indiquées, sans action sur les polysulfures, nous avons cherché si l'électrolyse du sulfure de baryum sans diaphragme ne pourrait constituer un mode de préparation de cette base, en diminuant ou supprimant la réduction des polysulfures.
- » L'augmentation de la densité de courant cathodique est sans intérêt, l'effet étant peu sensible et n'étant pas en rapport avec l'élévation de tension aux bornes et par conséquent avec l'augmentation de dépense d'énergie.
- » D'autre part, l'addition de chromate, qui donne des résultats si intéressants dans la fabrication des chlorates, ne peut malheureusement être employée dans le cas présent. »
- CHIMIE. Sur un nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques. Note de MM. H. BAUBIGNY et G. CHAVANNE, présentée par M. Troost.
- « Les deux modes analytiques employés pour le dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques reposent : l'un, sur l'oxy-

dation du composé par l'acide nitrique en présence de nitrate d'argent et en tube scellé suivant les indications de Carius; l'autre, sur la destruction du corps par la chaleur dans un tube à combustion en présence de chaux. Dans la première méthode, le poids du sel d'argent insoluble recueilli donne celui de l'élément halogène; dans la seconde, le contenu du tube ayant été dissous par l'acide nitrique dilué, on filtre le résidu de charbon et l'on précipite après coup par le nitrate d'argent.

- » Le procédé Carius a contre lui la durée de l'opération et la température élevée, du moins pour une opération en tube scellé (200° et même plus), qu'il exige parfois pour arriver à une combustion complète du produit. Le procédé à la chaux, avec les dérivés iodés, est souvent infidèle, et il est utile, pour éviter toute perte d'iode, d'employer la chaux sodée, d'où attaque du verre et mise en liberté de silice lors de la reprise par l'acide nitrique, ce qui allonge les lavages. Enfin, ces deux méthodes ne permettent pas de séparer les divers éléments halogènes que peut contenir le composé; elles les donnent en bloc.
- » On peut, dans une certaine mesure cependant, effectuer cette séparation, tout en laissant à l'analyse une marche rapide. Le procédé est basé sur l'emploi du mélange sulfo-chromique ou solution de bichromate alcalin dans l'acide sulfurique concentré. Ce mélange, à chaud, brûle énergiquement les matières organiques, et, si elles renferment du chlore et du brome, ces corps se dégagent en nature, même en présence d'un sel d'argent; tandis que l'iode, lui, est oxydé et retenu en totalité dans la solution à l'état d'acide iodique. C'est là un premier résultat, qui permet de séparer de suite l'iode du chlore et du brome. En second lieu, l'opération est assez rapide, puisque la combustion dure tout au plus une dizaine de minutes pour un poids de o<sup>g</sup>, 3 à o<sup>g</sup>, 4.
- » Comme premier exemple de la méthode, nous choisirons le cas le plus simple, celui d'un composé iodé.
- » Dans une fiole conique de 150°m³ à 200°m³ et un peu allongée, on met 40°m³ environ de SO⁴H²(d=1,84) avec un léger excès de AzO³Ag, 18 à 18,5, calculé d'après le poids de la matière employée, et l'on chauffe pour dissoudre ce sel; aussitôt après, on ajoute de 48 à 86 de Cr²O¹K² en poudre, dont la dissolution est favorisée par l'agitation et l'action de la chaleur. Le mélange sulfo-chromique refroidi, on y fait glisser le petit godet en verre dur qui contient la matière, et par un mouvement giratoire on l'enrobe dans le liquide oxydant. Quelquefois l'action commence à froid, le dégagement mousseux de gaz carbonique l'indique, mais le plus souvent l'attaque exige l'aide de la chaleur, qu'il est toujours bon d'utiliser à la fin pour assurer la destruction complète de la substance. On chauffe donc à nouveau le vase sur la flamme en agitant constamment. Dans aucun cas il n'est utile d'aller au delà de 150°-170°; on doit même

éviter de porter à 180°, à cause de la destruction de l'acide chromique par SO'H² et sans profit pour l'oxydation. Le dégagement d'oxygène, qui se produit, prévient qu'on a atteint cette température et point n'est besoin d'employer de thermomètre. On supprime alors la source de chaleur, en continuant l'agitation pendant 4 à 5 minutes.

- » Sauf une fois, où nous avons opéré un peu trop précipitamment, nous n'avons jamais vu se dégager de vapeur d'iode.
- » La masse refroidie, on ajoute 140<sup>cm²</sup> à 150<sup>cm²</sup> d'eau et, à l'aide d'une solution concentrée de gaz sulfureux, si facile à préparer grâce au gaz liquéfié fourni par l'industrie, on procède à la réduction des acides chromique et iodique; ce dernier donne l'iodure Ag I complètement insoluble dans ces conditions, comme l'a montré l'un de nous (¹).
- » Parfois, lors du refroidissement de la solution aqueuse, il se dépose des cristaux orangés de chromate d'argent chargés d'iodate. Ce dépôt ne se forme que si l'on a dû employer un excès de bichromate. Ces cristaux très peu solubles, même à chaud dans les acides, se dissolvent au contraire très aisément dans Az H³, ou à la faveur des sels ammoniacaux (²). On les redissout en ajoutant du nitrate d'ammoniaque plus soluble que le sulfate, et en chauffant. On procède alors à la réduction.
- » Dans le cas où l'on emploierait une trop forte quantité de gaz sulfureux, AzI peut avoir une teinte légèrement grise due à un dépôt d'argent pulvérulent par réduction de Ag<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. En traitant à *chaud* cet iodure, soit dans le vase où il a été précipité, le liquide une fois filtré, soit sur le filtre, par de l'acide nitrique (36° B<sup>6</sup>) étendu de 3<sup>vol</sup> d'eau, on enlève cet argent et l'iodure reste pur. Il suffit alors de laver, sécher et peser.
  - » Nos essais ont porté sur six composés très dissemblables :

Produit analysé.	Poids mis en œuvre.	Ag I calculé.	AgI trouvé.	Différence pour 100.
Iodoforme: CHI <sup>2</sup>		0,4487	o,4476 o,3814	-0,24
Iodure d'éthylène : C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> I <sup>2</sup>	. 0,2137	o,3796 o,3518	0,3533	+0,47 +0,42
Aniline diiodée (3.4): C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> I <sup>2</sup> . Az H <sup>2</sup> o-iodophénol: C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> I.OH		0,2975 0,3158	0,2963 0,3173	-0,40 + 0,47
Éther benzoïque de phénol triiodé: C <sup>6</sup> H <sup>3</sup> .CO <sup>2</sup> .C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> I <sup>3</sup>	. 0,2883	0,3528	0,3519	<b>−</b> 0,25

» Ces trois derniers corps, que nous devons à l'obligeance de M. Brenans, font partie de la série de composés iodés très intéressants qu'il a fait connaître. Pour cinq de ces corps, l'attaque ne commence qu'en chauffant; seul, l'o-iodophénol s'oxyde déjà à froid. »

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXVII, 1898, p. 1219.

<sup>(2)</sup> De nombreux Traités indiquent le chromate d'argent comme très soluble dans les acides; il l'est au contraire fort peu et ne le devient qu'en présence ou par addition d'un sel ammoniacal.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Note de M. V. GRIGNARD, présentée par M. H. Moissan.

« Pour continuer l'étude de l'action des combinaisons organomagnésiennes sur les composés organiques à fonction complexe, en même temps que pour compléter la méthode de synthèse d'acides alcools tertiaires que j'ai fait récemment connaître (¹), je me suis adressé au terme le plus simple et le plus accessible des chlorures éthers d'acides bibasiques, au chlorure d'éthyloxalyle.

» Il était à prévoir que la fonction chlorure d'acide réagirait la première et dans le même sens que lorsqu'elle est seule, c'est-à-dire en conduisant à un groupement alcool tertiaire, comme nous l'avons montré, M. Tissier et moi (²). Cette étude ne saurait d'ailleurs présenter d'intérêt qu'à cette condition, la réaction complète sur les deux groupements fonctionnels ne pouvant conduire qu'à des α-glycols bitertiaires dont la synthèse est certainement plus avantageuse au départ de l'oxalate d'éthyle (³).

» Dans l'espoir de faciliter ce processus réactionnel, j'ai donc procédé d'abord comme dans le cas des éthers d'acides cétoniques, en faisant tomber le composé organomagnésien dans le chlorure d'éthyloxalyle. Mais il se produit ici une réaction secondaire inattendue.

"» La première phase se réalise d'abord normalement en donnant avec CH³MgI, par exemple :

$$\begin{array}{l} C\mathrm{O}^{2}\mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{5} \\ \stackrel{\vdash}{\mathrm{COCl}} + 2\,\mathrm{CH}^{3}\,\mathrm{MgI} = \overset{\mathrm{CO}^{2}}{\overset{\vdash}{\mathrm{C}}}\overset{2}{\mathrm{H}^{5}} \\ \stackrel{\vdash}{\mathrm{C}}(\mathrm{CH}^{3})^{2}\,\mathrm{O}\,\mathrm{MgI} \\ \end{array} + \mathrm{MgICl}$$

puis le chlorure d'éthyloxalyle, qui se trouve en excès, réagit sur cette combinaison, comme chlorure d'acide, en éthérifiant la fonction alcool qui vient de prendre naissance, de la manière suivante :

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXV, 1902, p. 627; Annales de Chimie et de Physique, t. XXVII, p. 548.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. CXXXII, 1901, p. 683.

<sup>(3)</sup> VALEUR, Comptes rendus, t. CXXXII, 1901, p. 833.

c'est-à-dire qu'on obtient finalement comme produit principal de la réaction, à côté d'un peu de l'éther glycolique disubstitué prévu par la théorie, un oxalate mixte d'éthyle et de cet éther glycolique.

» J'ai préparé de la sorte les deux combinaisons suivantes :

 $CO^2C^2H^5$ 

» (CH³)2C.O.CO.CO2C2H⁵, liquide mobile, d'odeur faible, bouillant à 246°-248° sous 750mm et à 128°-129° sous 13mm;

CO2 C2 H5

- » (C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>C.O.CO.CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, liquide mobile, légèrement odorant, qui bout à 143°-144° sous 13<sup>mm</sup>.
- » Ces oxalates mixtes sont d'ailleurs peu stables, ils présentent toujours une réaction acide et ils se saponifient très facilement, soit par ébullition avec une solution diluée de carbonate de sodium, soit par chauffage à 125° avec de l'eau sous pression. On arrive ainsi à isoler aisément l'éthanol, l'acide oxalique et l'a-oxyacide (dont une partie se retrouve encore à l'état d'éther éthylique), ce qui permet d'affirmer leur constitution.
- » La réaction que nous venons d'étudier absorbant en pure perte près de la moitié du chlorure d'éthyloxalyle, il m'a paru avantageux de renverser ici le mode opératoire, c'est-à-dire de faire tomber le chlorure-éther (1<sup>mol</sup>) dans la combinaison magnésienne (2<sup>mol</sup>). Et, en effet, en refroidissant dans la glace, la réaction ne paraît se porter que sur le groupement COCl.
- » J'ai reproduit ainsi les acides diméthyl-, diéthyl-, diisoamyl- et diphénylglycolique. Enfin, avec le paratolylbromure de magnésium, j'ai obtenu l'acide diparatolylglycolique (p.CH³C°H⁴)²C(OH)CO²H, soluble dans tous les dissolvants neutres, sauf la ligroïne légère, et qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles anhydres fusibles à 131°-132°.
- » La réaction paraît donc se prêter, d'une façon générale, à la synthèse des acides glycoliques disubstitués symétriques, et elle s'appliquerait vraisemblablement de la même manière aux autres chlorures-éthers d'acides bibasiques.
- » Les rendements sont de 35 à 40 pour 100 dans la série grasse, un peu plus faibles dans la série aromatique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Action des bases alcalino-terreuses sur les sels alcalinoterreux des acides pyrogallol-sulfoniques. Note de M. MARCEL DELAGE, présentée par M. A. Ditte.

- « Dans une précédente Communication (¹) nous avons exposé les circonstances de la formation et les propriétés générales des substances colorées obtenues par l'action des bases alcalino-terreuses, baryte, strontiane et chaux, sur les sels de baryum, strontium et calcium, des acides pyrogallol mono- et disulfoniques. Les corps ainsi obtenus sont des dérivés d'oxydation des composés résultant du remplacement, par un métal alcalinoterreux, de l'hydrogène de deux groupes phénoliques des pyrogallol-sulfonates alcalino-terreux.
- » Nous nous proposons de décrire dans la présente Note les six substances auxquelles donne naissance la réaction d'une base alcalino-terreuse sur un sulfonate du même métal. Les composés mixtes, contenant dans leur molécule deux métaux alcalino-terreux différents, prennent naissance dans les mêmes conditions que les composés homogènes, mais leur étude présenterait peu d'intérêt. Nous avons traité dans une Note précédente de la nomenclature de ces substances.
- » I. Si l'on mélange graduellement de l'eau de chaux à une solution aqueuse de pyrogallol-monosulfonate de calcium, en agitant vivement à l'air, la solution se colore peu à peu et arrive à prendre une teinte lie-de-vin foncée sans former de précipité. L'addition de 2<sup>vol</sup> à 3<sup>vol</sup> d'alcool ne provoque pas davantage de trouble dans la liqueur et il faut ajouter encore 2<sup>vol</sup> d'éther pour précipiter dans le liquide des flocons d'un bleu superbe. On laisse déposer, on décante, on filtre rapidement à la trompe, on lave à l'éther et l'on sèche rapidement à l'étuve vers 60°. On obtient ainsi le dérivé d'oxydation du pyrogallol-monosulfonate tricalcique sous forme d'une poudre d'un bleu très foncé, assez soluble dans l'eau en un liquide qui brunit lentement à l'air, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse ne s'altère pas à l'ébullition; elle est soluble dans les acides en un liquide jaune et décolorée par l'acide carbonique. Pour obtenir un produit pur, sans mélange avec les composants et point trop altéré par oxydation et carbonatation au contact de l'air, il est nécessaire de mélanger les solutions des composants, molécule à molécule. C'est ainsi que l'on a opéré pour la préparation des substances colorées décrites ci-après.

» Les cinq autres composés présentent un mode de préparation et des propriétés ana-

<sup>(1)</sup> Voyez Comptes rendus, 6 avril 1903.

logues, à cette différence près qu'étant insolubles dans l'alcool, l'addition de 2<sup>vol</sup> à 3<sup>vol</sup> de ce dernier au métange équimoléculaire des solutions composantes, agité à l'air, suffit à précipiter la substance colorée. Leur solubilité dans l'eau est variable. Nous les passerons rapidement en revue pour indiquer les particularités de la réaction et la couleur des composés obtenus.

- » II. L'addition d'eau de chaux à la solution de pyrogallol-disulfonate de calcium donne une solution qui prend, par agitation à l'air, une coloration lie-de-vin. Le précipité par l'alcool du mélange équimoléculaire est violet. Le produit d'oxydation du pyrogallol-disulfonate tétracalcique en est une poudre bleu violacé foncé, soluble dans l'eau en un liquide violet qui brunit à l'air.
- » III. L'addition de doses croissantes d'eau de strontiane, au monosulfonate de strontium au contact de l'air, provoque l'apparition de teintes successives, vert, bleu, violet, violet trouble, violet limpide, brun et jaune. Le produit d'oxydation du pyrogallol-monosulfonate tristrontique sec et violet est presque insoluble dans l'eau.
- » IV. L'addition graduelle d'eau de strontiane au pyrogallol-disulfonate de strontium à l'air donne une solution qui passe successivement du jaune au vert émeraude, au bleu céleste, au bleu violacé, puis au violet accompagné d'un trouble, enfin au rouge violacé limpide, au jaune verdâtre et au jaune. Ces teintes peuvent se conserver longtemps en flacon rempli et bien bouché; mais à l'air, une teinte donnée passe successivement par les teintes suivantes. Le produit d'oxydation du pyrogallol-disulfonate tétrastrontique sec est une poudre d'un bleu assez clair, presque insoluble dans l'eau.
- » V. L'addition d'eau de baryte au pyrogallol-monosulfonate de baryum au contact de l'air provoque aussitôt la formation d'un beau précipité violet. Le dérivé d'oxydation du pyrogallol-monosulfonate tribarytique sec est une poudre bleu violacé insoluble dans l'eau.
- » VI. L'addition d'eau de baryte au pyrogallol-disulfonate de baryum à l'air donne immédiatement un beau précipité bleu. Le dérivé d'oxydation du pyrogallol-disulfonate tétrabarytique est une poudre bleu foncé complètement insoluble dans l'eau.
- » Corrections et causes d'erreur dans les analyses. Il est rare de partir, pour la préparation de ces composés, d'un sulfonate absolument pur. La molécule de ce dernier entrant intégralement dans la molécule du corps coloré, il en résulte que les écarts entre la composition réelle et la composition théorique du sel employé auront leur répercussion sur les chiffres d'analyse de la substance engendrée. A côté des résultats analytiques trouvés, je donne, sous le nom de résultats corrigés, les chiffres d'analyse auxquels j'ai fait subir une correction et qui représentent ce qu'on aurait obtenu analytiquement pour la matière colorée, si l'on était parti de sulfonates répondant à la composition théorique. Il est facile de vérifier que cette correction est représentée
- par  $a \frac{M}{M'}$ , a représentant l'écart entre le chiffre théorique et le chiffre trouvé à l'analyse pour le soufre ou pour la base dans le pyrogallol-sulfonate employé, M le poids moléculaire de celui-ci et M' le poids moléculaire du corps coloré.
- » Nous donnons, pour les six substances préparées, les chiffres de l'analyse qui représente le mieux la moyenne de toutes les analyses effectuées sur un même corps.

		Ba, Sr, Ca.		Soufre.							
Numéro du composé.	Trouvé.	Corrigé.	Théorie.	Trouvé.	Corrigé.	Théorie.					
I	21,15	21,19	21,58	11,42	11,53	11,51					
II	20,13	20,80	21,16	15,39	16,48	16,93					
Ш	35,68	36,29	37,57	8,30	8,67	9,16					
IV	36,24	36,92	37,07	12,53	12,88	13,55					
V	48,89	48,89	48,52	6,43	6,79	7,55					
VI	47,78	48,69	47,98	8,61	10,07	11,20					

- » L'inspection des résultats d'analyse montre que les chiffres obtenus sont généralement un peu faibles pour le soufre. La différence s'accroît quand on passe des composés calciques aux composés barytiques.
- » Le chiffre trouvé pour le métal est un peu faible pour les premiers et un peu fort pour les derniers. Ces divergences s'expliquent par ce fait que les corps colorés s'altèrent lentement tant qu'ils sont exposés à l'air à l'état humide. Ils sont toujours un peu plus oxydés que ne l'indique la formule et en outre ils absorbent rapidement l'acide carbonique de l'air. Ils sont tous plus ou moins carbonatés et font effervescence avec les acides. Ces réactions sont d'autant plus actives que l'on passe de la chaux à la baryte. Les erreurs dues à ces causes deviennent considérables si l'on opère lentement ou bien sans ajouter d'alcool, surtout en présence d'un excès de base. »

## CHIMIE ANALYTIQUE. — Nouveau procédé de dosage de la glycérine. Note de M. A. Buisine.

- » J'ai montré précédemment que l'hydrate de potassium, mélangé à de la chaux potassée, agissait sur la glycérine en donnant : à 250°, de l'acétate de potassium, du formiate de potassium et de l'hydrogène; à 280°, de l'acétate de potassium, de l'oxalate de potassium et de l'hydrogène; à 320°, de l'acétate de potassium, du carbonate de potassium et de l'hydrogène; dans ce dernier cas, 725 cm³ d'hydrogène pour 18 de glycérine.
- » Si l'on élève encore la température, l'acétate de potassium est décomposé à son tour en méthane et carbonate de potassium; cette réaction a lieu à 350°.
- » A 350° la réaction de la chaux potassée sur la glycérine peut se formuler ainsi :

$$C^3H^8O^3 + 4(KOH) = 2(CO^3K^2) + 6H + CH^4.$$

On obtient dans ces conditions 725° d'hydrogène et 242° de méthane, soit au total 967° de gaz à 0° et 760 mm pour 18 de glycérine.

» Cette réaction peut être appliquée au dosage de la glycérine par la mesure du volume gazeux obtenu.

» Voici comment il convient d'opérer. On pèse 05,2 à 05,5 de la glycérine à essayer, qu'on mélange avec 45 à 55 d'hydrate de potassium pulvérisé, puis avec 155 à 205 de chaux potassée en poudre. Pour cela, on fait tomber la glycérine d'un compte-gouttes taré sur la potasse placée dans un mortier, et l'on mélange intimement, puis on ajoute la chaux potassée. Le tout est introduit dans un petit ballon qui est mis en communication avec le réservoir à gaz de notre appareil. On chauffe le ballon au bain de mercure jusqu'à 350°. La réaction s'établit; on la suit par le dégagement gazeux, qui s'arrête au bout d'une heure environ. On mesure le gaz obtenu; de son volume on déduit la richesse du produit, 967° correspondant à 15 de glycérine.

» Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec quatre échantillons de glycérine, comparativement à ceux qu'a fournis le procédé de dosage à la triacétine :

	Procé	dé à la
	triacétine.	chaux potassée.
Glycérine cristallisable		99,85 pour 100 98,80
Glycérine de stéarinerie à 28° Glycérine de savonnerie	89,10	89,62 68,24

» La méthode est d'une application très facile avec l'appareil que nous avons décrit; elle n'exige qu'une très petite quantité de matière; elle est en outre très rapide; enfin, elle est d'une très grande sensibilité, puisque 1<sup>g</sup> de glycérine dégage 967<sup>cm²</sup> de gaz. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — Recherche du plomb et du manganèse. Note de M. A. Trillat, présentée par M. Armand Gautier.

« La base tétraméthylée du diphénylméthane :

donne en solution acétique, par suite de la formation de l'hydrol correspondant:

 $CH.OH[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ ,

une magnifique coloration bleue stable à chaud avec certains bioxydes métalliques (plomb, manganèse et cuivre). L'application de cette réaction, étant donnée sa sensibilité pour les deux premiers métaux à l'exclusion des autres, peut rendre des services dans certaines circonstances où l'on a à rechercher ces métaux et je crois utile de la faire connaître (1).

» Préparation du réactif. — On chauffe au bain-marie, pendant une heure, un mélange composé de 30s de diméthylaniline pure, 10s de formaldéhyde et 200 cm³ d'eau

<sup>(1)</sup> Les leucobases du triphénylméthane, d'après mes essais, conviennent moins bien.

C. R., 1903, 1er Semestre. (T. CXXXVI, No 20.)

acidulée par 10<sup>8</sup> d'acide sulfurique. Après refroidissement, on alcalinise avec un grand excès de soude et l'on chasse l'excès de diméthylaniline en faisant passer pendant dix minutes un violent courant de vapeur d'eau dans la solution jusqu'à parfait enlèvement des dernières traces de l'amine. Le liquide du ballon refroidi laisse déposer une masse cristalline qu'il suffit de faire recristalliser une fois dans l'alcool pour purifier complétement. Ce procédé donne facilement 15<sup>g</sup> à 20<sup>g</sup> de base.

» Pour préparer le réactif à employer, on dissout 55 de la base tétraméthylée dans roo<sup>cm³</sup> d'eau distillée additionnée de 10<sup>cm³</sup> d'acide acétique pur. On le conserve dans un flacon bouché et à l'abri de la lumière. Le liquide ne doit pas être teinté en bleu ni fournir cette coloration par ébullition. La réaction doit avoir lieu en milieu acide (acide acétique) à l'exclusion d'acides minéraux, même à l'état de traces (¹).

» Recherche du plomb et application. — Le réactif ainsi préparé décèle le bioxyde de plomb à une dose de \( \frac{1}{3 \overline{0.000}} \); les sels de plomb ne donnent aucune coloration, excepté ceux qui peuvent régénérer le bioxyde. Il est donc nécessaire de mettre le métal sous cette forme; on y arrive facilement en l'oxydant par un hypochlorite alcalin.

» On fait la cendre de la substance à analyser, après addition d'acide sulfurique ou d'un sulfate, de manière à obtenir le métal sous forme de sulfate. Le résidu sec, placé dans une petite capsule, est directement traité à chaud par une solution d'hypochlorite de soude (pour o<sup>g</sup>, oi de résidu, j'emploie 2 gouttes d'une solution saturée d'hypochlorite de soude). On enlève soigneusement le chlore ou on le chasse soit par lavage, soit par calcination, et l'on ajoute directement le réactif sur le résidu dans la capsule, ou dans un tube à essai s'il s'agit de faire une évaluation colorimétrique avec une eau contenant en suspension une quantité déterminée de PbO<sup>2</sup>.

» Comme application, j'ai pu déceler la présence du plomb dans de l'eau de source ayant suivi une canalisation de plomb alors que les méthodes usuelles donnaient un résultat négatif. Le plomb se retrouve facilement dans une eau de pluie mise en contact 48 heures avec du plomb en grenaille. En faisant passer un courant d'air dans une cloche dont les parois étaient fraîchement badigeonnées de peinture à la céruse, je n'ai pu constater le moindre entraînement, alors que l'air aspiré dans une salle où l'on broie du carbonate de plomb non décelable par les autres réactifs fournit très nettement la réaction colorée.

» Le foie, l'estomac, le sang et l'urine d'un lapin ayant absorbé og, 15 d'acétate de plomb ont fourni encore la coloration caractéristique.

» Il y a lieu, dans certains cas, de s'assurer de l'absence du manganèse;

<sup>(1)</sup> Le chlore à l'état libre donnant une coloration, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'en existe pas au moment où l'on fait la réaction. Par suite de sa grande sensibilité, il est prudent de s'entourer toujours d'un contrôle. Je fais en outre remarquer que la soude et la potasse du commerce contiennent très souvent des traces de bioxyde de plomb et de manganèse.

pour séparer ce métal, il suffit de laver la cendre après la formation des sulfates.

- » Recherche du manganèse et application. La recherche du manganèse est très simple. Il suffit de faire la cendre de la substance préalablement alcalinisée avec de la soude pure : il y a formation de bioxyde, contrairement à ce qui se passe pour le plomb, dont la transformation en peroxyde, dans les mêmes conditions, exige la présence du chlore.
- » La cendre obtenue est placée dans un tube à essai, additionnée du réactif et d'un peu d'eau distillée acidulée par l'acide acétique. Il se manifeste à l'ébullition une coloration bleue intense, disparaissant à froid et reparaissant par un nouveau chauffage. Il est utile de s'assurer de l'absence de cuivre dont le bioxyde peut donner, quoique beaucoup plus difficilement, une coloration bleue.
- » La recherche des traces de manganèse est utile en Chimie biologique: on a signalé, comme on le sait, la présence de ce métal dans un grand nombre de substances végétales; le dérivé tétraméthylé permet de le reconnaître dans la plupart des cas avec une sensibilité très grande. Comme exemple, je signalerai que j'ai obtenu la coloration bleue avec o<sup>§</sup>, or de cendres des végétaux suivants ou de leurs extraits: pommes de terre, betteraves, racines de dahlia, légumineuses diverses; extrait de chêne, de châtaignier, etc. La cendre de la laccase et celle de l'extrait de russule donnent la réaction avec une grande intensité (¹).
- » En résumé, les faits que je viens de rapporter suffisent pour établir que l'emploi de la base tétraméthylée du diphénylméthane comme réactif, bien que s'appliquant à la recherche de deux ou trois métaux, peut être utile dans certains cas déterminés. »

PHYSIOLOGIE. — Sur la physiologie comparée des deux reins. Note de M. J. Albarban (2), présentée par M. Guyon.

« Les expériences de Bardier et Frenkel sur les chiens semblent établir que dans l'unité de temps les deux reins sécrètent des quantités semblables

<sup>(</sup>¹) Ces résultats démontrent que le manganèse se trouve à l'état de bioxyde dans la cendre du végétal ou de son extrait, mais on ne peut pas en conclure qu'il existe à cet état dans le produit frais, car l'oxydation du manganèse pourrait se produire au cours de l'incinération, sous l'influence de l'alcalinité de la cendre. Cependant, dans certains cas (je citerai, par exemple, celui d'un extrait de russules, Russula delica), j'ai pu constater l'oxydation de la base tétraméthylée, ce qui semblerait indiquer que le manganèse s'y trouve à l'état de combinaison peroxydée. Cette hypothèse fait l'objet d'une étude actuellement en cours.

<sup>(2)</sup> En collaboration, pour la partie chimique, avec M. Debains.

d'urine. Les recherches de Casper et Richter et celles de Strauss sur l'homme confirment cette donnée et ajoutent que la composition des deux urines droite et gauche est semblable.

- » J'ai fait des recherches sur 11 chiens, dont les urines ont été recueillies par cathétérisme uretéral double pendant un temps variable de 2 à 12 heures : toujours j'ai vérifié qu'il n'y avait pas de rétention d'urine au-dessus des sondes, et j'ai constaté que les reins étaient sains. J'ai fait en outre des recherches sur 18 femmes et 2 hommes dont les reins étaient normaux, par le cathétérisme uretéral double et simultané, ou d'un seul côté en contrôlant dans chaque cas le parfait fonctionnement des sondes : la durée des expériences chez l'homme a varié de une demi-heure à 2 heures; toujours les urines des deux reins ont été recueillies rigoureusement pendant le même temps.
- » Les résultats obtenus chez l'homme et chez le chien sont semblables; on peut les résumer ainsi.
- » QUANTITÉ D'URINE. Chez le chien, sur onze expériences, deux fois la quantité d'urine des deux reins était égale. Dans les autres cas, elle varie habituellement en 2 heures de 5 à 7 pour 100; la différence peut aller jusqu'à 20 et 30 pour 100 avec des reins sensiblement égaux en volume et jusqu'à 45 pour 100 lorsqu'un rein est congénitalement beaucoup plus petit. Lorsque l'expérience se prolonge pendant plusieurs heures, les quantités d'urine tendent à s'égaliser et l'on doit noter que ce n'est pas toujours le même rein qui donne le plus d'urine; il n'existe pas, d'ailleurs, d'alternance régulière entre les deux reins.
- » Chez l'homme, sur trente mensurations: deux fois la même quantité de chaque côté, dix fois une variation ne dépassant pas 10 pour 100, dix fois un écart de 10 à 20 pour 100, huit fois un écart de 20 à 40 pour 100.
- » Ces chiffres se rapportent à des urines recueillies pendant un quart d'heure ou une demi-heure. En recueillant les urines pendant plus longtemps, on voit, d'une manière presque constante, la différence s'atténuer. Le plus souvent, dans la seconde moitié de l'expérience, le rein qui donnait au début moins d'urine en fournit davantage mais reste quand même au-dessous de l'autre; parfois les deux quantités deviennent égales et il n'est pas rare que, par une véritable inversion, le rein qui, au début, sécrétait moins d'urine, en donne ensuite davantage (cinq observations).
- » En réunissant toute l'urine pendant trois quarts d'heure, l'écart peut aller à 15 pour 100; en 1 heure, il a été de 10 pour 100.
- » Proportion d'urée par litre. [Chez le chien, en recueillant les urines pendant 2 heures, une seule fois la proportion d'urée des deux urines a été semblable; habituellement elle varie d'un rein à l'autre de 15,50 à plus de 45 et peut aller à plus de 75.
  - » Chez l'homme, sur 40 examens (de 15 à 30 minutes):

2	fois			٠	٠		ė							٠								éga	lite	ź.	(a)			o, 50
18	))	۰	٠	٠		۰		٠			۰				۰						٠	éca	rt,	de	0,1	10	à	0,50
9	))	q	,	٠		w	۰	٠		۰	۰	۰	٠	٠		۰							١)		0,	ŏo	à	I
4	))	٠	٠						۰	۰	۰	۰		٠	a	0		۰					))		1		à	2
4	>>		٠		0	٠	۰	۰	۰	٠	٠		۰	۰		d	0		۰	۰			))		2		à	4
3	))		٠												6	a	٠	0		0	۰		))		4		à	6,45

- » Aussi bien chez le chien que chez l'homme l'écart dans le pourcentage d'urée s'atténue lorque l'expérience se prolonge; cela est de règle lorsque l'écart des deux urines dépasse 15 d'urée par litre. Le plus souvent un rein donne tantôt plus, tantôt moins d'urée que l'autre, sans alternance régulière, sauf exception.
- » QUANTITÉ RÉELLE D'URÉE SÉCRÉTÉE PAR CHAQUE REIN DANS L'UNITÉ DE TEMPS. Si l'on détermine par pesée la quantité d'urée contenue dans chaque urine on remarque dans la majorité des cas (19 sur 25 chez l'homme) que les différences entre les deux reins sont moindres que lorsqu'on compare la teneur en urée au litre des deux urines.
- » A un moment quelconque de l'expérience on voit habituellement que le rein qui donne le plus d'urine a une moindre quantité d'urée par litre. Lorsque l'expérience se prolonge, l'écart dans la quantité d'urée réellement sécrétée par chaque rein est d'autant moindre qu'on considère un plus long espace de temps.
- » Chlorure de sodium. Chez l'homme et chez le chien, l'élimination des chlorures suit habituellement celle de l'urée sans qu'il y ait parallélisme parfait.
- » Chez le chien, la dissérence de teneur en chlorures par litre est habituellement moindre de 15.
  - » Chez l'homme, sur 35 examens:

3	foi	s.	٠							 							égalit écart	é.	g		g.
19	)))	1.		۰	۰								۰		۰		'écart	de	0,10	à	0,50
5	))													٠			J)		0,50	à	I
3	))				۰							۰			۰		>>		1	à	2
5	))				۰		0 1	· •									>>		2.	à	5

- » Comme pour l'urée, on voit d'habitude l'urine la plus abondante être moins riche en chlorures.
- » Acide phosphorique. Les différences entre les deux reins sont ici moins accentuées; elles suivent d'une manière générale, mais non avec une exactitude absolue, celles de l'urée. Chez le chien, en 2 heures l'écart d'un rein à l'autre a varié de 1° à 5° par litre; chez l'homme, sur 10 examens, 3 fois il y a eu égalité entre les deux reins; dans les autres cas, l'écart a varié de 10° à 40° par litre.
- » Cryoscopie. L'écart du point  $\Delta$  entre les deux reins est habituellement moindre de  $\frac{10}{100}$  de degré; je l'ai vu s'élever à  $\frac{15}{100}$  dans un cas.
  - » Nous pouvons conclure de ces recherches:
- » 1° Dans l'unité de temps, les deux reins sécrètent des quantités d'urine différentes ayant une composition dissemblable.
- » 2° Lorsqu'on compare les urines des deux reins pendant une demiheure, l'écart dans la quantité sécrétée dépasse 10 pour 100 dans la moitié des cas et peut atteindre 40 pour 100. Pour l'urée, la différence de concentration par litre dépasse 1<sup>g</sup> dans un quart des cas et peut atteindre 6<sup>g</sup>,50. Dans le tiers des cas, la différence des chlorures dépasse 50<sup>cg</sup> par litre et

peut attein dre 5<sup>g</sup>. L'écart du point Δ habituellement moindre que 10 centièmes de degré peut arriver à 15 centièmes.

» 3° La différence entre les deux reins s'atténue en proportion directe

du temps écoulé.

» 4º Il existe une loi de compensation d'après laquelle le rein qui fournit le plus d'urine sécrète un liquide moins concentré. La compensation est habituellement imparfaite dans l'unité de temps.

» 5° Pour apprécier avec un certain degre d'exactitude la valeur physiologique des deux reins, il est nécessaire de recueillir les urines séparées

des deux glandes pendant au moins 2 heures. »

# ANATOMIE ANIMALE. — Sur un point de l'Anatomie de quelques Hexacoralliaires. Note de M. Arm. Krempf, présentée par M. Yves Delage.

« En étudiant un matériel de coraux provenant de la mer Rouge, mon attention a été attirée sur une particularité d'organisation assez inattendue, présentée par quelques Apores du groupe des Oculininæ et des Pæciloporinæ. Je l'ai trouvée d'une façon constante chez les sept représentants de ces familles que j'avais à ma disposition : 1 Seriatopora, 4 Stylophora, 2 Pæcilopora.

» Elle ne porte, dans les colonies de chacune des espèces de ces trois genres, que sur un certain nombre d'individus : ce nombre varie de 25 pour 100 à 35 pour 100 suivant les espèces et aussi suivant les régions

de la colonie considérées.

» Voici en quoi elle consiste:

» 1° Chez Seriatopora. — A l'état de complet développement, c'est un volumineux cordon plein (dimensions moyennes : longueur 650<sup>\mu</sup>, diamètre 550<sup>\mu</sup>) qui s'insère au plafond de la loge directrice ventrale et descend entre ses deux cloisons dans la cavité du corps de l'animal qu'il envahit presque totalement.

» Il est formé de cellules endodermiques hypertrophiées (dimensions: hauteur 180<sup>\mu</sup> à 200<sup>\mu</sup>, diamètre 8<sup>\mu</sup> à 10<sup>\mu</sup>) à membrane épaissie et résistante, à contenu finement granuleux, colorable en vert par l'hémalun, à petit noyau, et d'un prolongement de la mésoglée du disque buccal, qui l'accompagne dans toute sa longueur, lui constituant ainsi une sorte d'axe squelettique.

» Quelques zooxanthelles sont disséminées dans l'endoderme.

» Lorsque cet organe fait son apparition, c'est à la place précédemment indiquée, sous la forme d'une simple papille du feuillet endodermique, dont les éléments prennent rapidement leurs caractères spéciaux et dans laquelle pénètre un bourgeon court et trapu de mésoglée.

- » 2º Chez Stylophora. Mêmes dispositions générales; mais on constate ici que la tige squelettique centrale de mésoglée est perforée par un court canal axial, d'une longueur variant de 50\mu à 100\mu, tapissé d'ectoderme, se terminant en cul-de-sac dans la profondeur et s'ouvrant au contraire largement à l'extérieur. L'ectoderme de ce canal se continue directement avec celui du disque buccal.
- » 3º Chez Pæcilopora. Avec une structure semblable à celle du Seriatopora, le nombre des cordons s'élève à trois par individu; ils sont contigus : le médian occupe la loge directrice ventrale, les deux latéraux sont dans les deux interloges immédiatement voisines.
- » Les individus porteurs de cet organe singulier ne sont pas disposés au hasard à la surface de leur colonie : un ordre remarquable préside à leur distribution.
- » 1° Chez Seriatopora ils sont groupés trois par trois suivant une ligne sensiblement parallèle à l'axe du rameau colonial et de telle façon que l'individu le plus voisin de son extrémité en voie de croissance présente son organe à un état de développement moins avancé que celui qui le suit, lequel est à son tour en retard sur le troisième et dernier individu qui termine la série.
- » 2° Chez Stylophora ils sont par couples qui se répartissent en deux catégories différant l'une de l'autre dans leur position par rapport à l'axe de la colonie : les lignes droites qui réuniraient chacun de ces groupes de deux, prolongées, se couperaient suivant un angle dont la bissectrice serait une génératrice du cylindre que réalise chaque rameau de la colonie.
- » 3° Chez Pæcilopora, leur répartition est très confuse et j'ai échoué en cherchant à la ramener à une règle générale.
- » J'ai pu établir la signification morphologique de cette production en suivant ses connexions avec les organes voisins à l'aide de coupes sériées. C'est un tentacule invaginé, considérablement modifié dans son volume (16 fois en moyenne celui d'un tentacule normal) et dans sa structure, ainsi qu'on a pu en juger. Je base cette homologie sur les indications suivantes:
- » 1º Tous les polypes atteints par cette modification ont un nombre de tentacules inférieur d'une unité à la normale chez Seriatopora et Stylophora, de trois unités chez Pæcilopora: ces chiffres représentent précisément dans ces trois genres le nombre de cordons que l'on rencontre par individu.
- » 2º Le ou les tentacules disparus du disque buccal créent entre les éléments de la couronne tentaculaire une solution de continuité très nette qui correspond toujours dans la cavité gastro-vasculaire à l'organe unique décrit, chez Seriatopora et Stylophora, aux trois organes chez Pæcilopora.
- » 3° Cet espace resté libre représente exactement l'étendue qu'occuperait un tentacule loculaire normal chez Seriatopora et Stylophora; un loculaire, deux interloculaires chez Pæcilopora.

- » 4° C'est au centre de cet espace que débouche à l'extérieur, par un orifice en entonnoir, l'invagination ectodermique constituant le petit canal que nous avons signalé plus haut chez Stylophora.
- » Quel est le sort ultérieur de cet organe? Quelle est sa fonction dans la physiologie de l'individu et de la colonie? Bien que je n'aie pu réussir à me faire sur ces points une opinion satisfaisante, j'espère pouvoir arriver à les définir.
- » Je me bornerai pour le moment à faire remarquer qu'il existe, au point de vue de la structure histologique et de certaines réactions histochimiques (en particulier virage de l'hémalun au vert), une analogie constante et à peu près complète entre l'endoderme du tentacule invaginé et une lame de tissu fort épaisse (140<sup>µ</sup>) qui tapisse les parois de la région profonde des refoulements columellaires et septaux.
- » Ce rapprochement pourra peut-être fournir d'utiles indications pour la solution de la partie la plus intéressante du problème posé par l'existence de cet organe, la recherche et la mise en lumière de son rôle biologique. »

## PALÉONTOLOGIE. — Sur une cause de variations des faunes fossiles. Note de M. H. Douvillé, présentée par M. Albert Gaudry.

- « Les géologues ont été frappés depuis longtemps des variations souvent considérables que présente le développement de certains groupes d'animaux fossiles. Ainsi les Ammonites, extraordinairement nombreuses et variées dans le Trias, sont à peine représentés dans l'Infralias, se développent de nouveau dans le Jurassique, se transforment dans le Crétacé et disparaissent définitivement avant la fin de cette période.
- » Les Rudistes présentent aussi des variations considérables; ils étaient étroitement liés à une zone de mers chaudes que nous avons désignée sous le nom de *Mésogée*, et dont les déplacements sont en relation avec les modifications de la température. On a cherché à expliquer celles-ci par de simples changements dans les courants, mais souvent elles affectent des régions étendues et doivent alors être attribuées à des causes d'un caractère général.
- » Le bassin de Paris occupe à ce point de vue une situation privilégiée : d'un côté il communiquait par la basse Loire et la Manche avec la Mésogée, de l'autre par la Belgique avec les mers du Nord. Il est bien certain que tout refroidissement du climat devait favoriser la pénétration

dans ce bassin des faunes boréales, et ces modifications portaient essentiellement sur les faunes côtières, puisque les couches profondes sont toujours froides, au moins dans les mers ouvertes vers les régions polaires.

» Les Rudistes étaient accompagnés par plusieurs groupes de Foraminifères, tels que les *Orbitoïdes* et certains *Orbitolites* qui ont disparu en même temps qu'eux, vers la fin de la Craie, mais ont reparu dans le Tertiaire et nous montrent ainsi comment la Mésogée s'est transformée et est devenue de nos jours la zone tropicale avec ses récifs de coraux; elle a toujours conservé ainsi son même caractère de mer chaude.

» En étudiant les Orbitoïdes, nous avons été frappé de voir qu'ils se divisent en trois groupes distincts : Orbitoïdes (s. str.) dordoniens, Orthophragmina éocènes, Lepidocyclina aquitaniens. Ces groupes sont nettement différents, parce qu'ils sont séparés par des lacunes, la première correspondant au Danien et au Thanétien, et la seconde à l'Oligocène inférieur, pendant lesquels les Orbitoïdes ont complètement disparu. A la fin du Crétacé, ont disparu avec eux les Ammonites, les Rudistes, les Nérinées, c'est-à-dire tous les types mésogéens, habitant les mers chaudes; tout semble donc indiquer que cette disparition correspond à un refroidissement notable de la température, et cette manière de voir est confirmée par le fait que la faune thanétienne a un caractère nettement boréal, comme l'a bien fait voir M. Munier-Chalmas.

» Par contre, la faune dordonienne était une faune manifestement chaude; on voit la faune à *Orbitoides* se montrer d'abord à Royan, remonter dans le Dordonien moyen jusqu'à Maëstricht, et redescendre jusqu'aux Pyrénées dans le Dordonien supérieur; l'oscillation est manifeste et le recul de la Mésogée vers le sud, dans cette dernière période, indique bien le début de la période froide du Danien.

» Le climat devient plus chaud dans le bassin de Paris à l'époque de l'Yprésien, où apparaissent les grandes Nérites, si caractéristiques de la Mésogée, avec les Nummulites, et un peu plus tard les Orbitolites; mais la température n'est pas assez élevée pour les Orbitolites qui ne dépassent pas le bassin de l'Aquitaine. Ces divers Foraminifères atteignent leur plus grand développement dans le Lutétien, ils diminuent de taille dans le Bartonien et le Priabonien, à la suite duquel les Orbitolidés disparaissent de nouveau. Cette seconde disparition se présente dans toute l'Europe avec les mêmes caractères; elle résulte donc d'une cause générale qui devra être, comme pour la première fois, l'approche d'une nouvelle période de refroidisse-

ment, un peu moins marquée cependant, puisque les Nummulites ont

continué à vivre, mais en diminuant de grosseur.

» C'est une nouvelle invasion de la Mésogée chaude qui aurait ramené les Lepidocyclina de l'Aquitanien; mais ce type était déjà bien vieux comme l'indique le retour à la forme primitive, clairement marqué par la disposition des loges équatoriales; aussi il n'a qu'une durée éphémère, il est remplacé presque aussitôt par les Miogypsina, qui dégénèrent à leur tour, perdent

leur forme circulaire, puis disparaissent définitivement.

» Les variations de température que nous venons de signaler se présentent à la fin du Crétacé et à la fin de l'Éocène, exactement dans les mêmes conditions que la période glaciaire à la fin du Pliocène. Il est facile de retrouver la trace de périodes analogues dans la série des temps géologiques : les récifs de polypiers du Bajocien et du Corallien, les Orbitolines et les Rudistes du Cénomanien, indiquent des périodes chaudes, tandis que le Callovien et le Portlandien correspondent à une invasion des faunes du nord; il en est de même à une époque plus récente pour la grande extension des couches à Congéries.

» Nous revenons ainsi à l'hypothèse des variations périodiques de la température pendant les temps géologiques; quelle qu'en soit la cause, déplacements de l'axe des pôles suivant l'hypothèse hardie de M. Marcel Bertrand, ou simples oscillations de cet axe par rapport à l'écliptique, il n'en est pas moins digne de remarque que les périodes froides correspondent précisément aux limites des étages géologiques et aux grands mouvements de l'écorce terrestre. Ainsi le soulèvement des Pyrénées et le premier grand mouvement des Alpes se sont produits pendant la période froide de l'Oligocène moyen, et le second soulèvement des Alpes pendant la période froide des couches à Congéries, à la fin du Miocène. »

M. E. DE CAMAS adresse un travail portant pour titre : « Essai d'interprétation des lois numériques des raies spectrales, de la cristallisation et de la dispersion ».

(Commissaires: MM. Mascart, Violle.)

M. Ch. Arnaud adresse une Note intitulée: « Contributions à l'étude de la réfraction atmosphérique. Courbure de la trajectoire lumineuse dans l'air ».

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

### COMITÉ SECRET.

La Section de Minéralogie présente la liste suivante de candidats, pour la place laissée vacante par le décès de M. Hautefeuille :

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures un quart.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## Ouvrages reçus dans la séance du 4 mai 1903. (Suite.)

Boletin mensual del Observatorio meteorologico del colegio Pio de Villa Colon; ano XIV-XV, nºs 1-6. Montevideo, 1902-1903; 2 fasc. in-4°.

Monthly weather Review; vol. XXXI, no 1; january 1903. Washington; 1 fasc.

Mittheilungen der Erdbeben-Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien; neue Folge, n° IX: Bericht über die Erdbeben-Beobachtungen in Lemberg während des Jahres 1901, v. Prof. D W. LASKA; mit 2 Textfiguren. Vienne, 1902; 1 fasc. in-8°.

Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-

naturwissenschaftliche Classe. Bd.CX, 1901: Abtheilung I, 8-10; Abtheilung II, b, 10. Bd. CXI, 1902: Abtheilung I, 1-3; Abtheilung II, a, 1-4; Abtheilung II, b, 1-3. Vienne, 1901-1902; 6 fasc. in-8°.

Rendiconti del Circolo matematico di Palermo; t. XVII, anno 1903, fasc. 1, 2 e 3. Palerme; 1 fasc. in-4°.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse; Bulletin de janvier-février 1903. Mulhouse-Paris; 1 fasc. in-4°.

### ERRATA.

### (Séance du 11 mai 1903.)

Note de M. Berthelot, Nouvelles études sur une loi relative aux forces électromotrices développées par les actions réciproques des dissolutions salines :

Page 1117, ligne 10, au lieu de dans le vase poreux, lisez : dans l'épaisseur de la paroi du vase poreux.

Page 1118, ligne 10, au lieu de piles tout en étant capables, lisez : bien que ces piles soient capables.

Même page, ligne 17, au lieu de des phénomènes d'oxydation des composés dissous, lisez: les phénomènes d'oxydation entre les composés dissous.